

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عمار ثليجي بالأغواط

كلية العلوم

قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

الشعبة: كيمياء

التخصص: كيمياء عضوية

اعداد: تونسي عبد الرحمن

الموضوع

دراسة ادمصاص الذرات الثقيلة السامة (الزرنيخ والكاديوم والنيكل) على أنواع مختلفة من الأنابيب الكربون النانوية باستخدام نظرية الكثافة الدالية

لجنة التحكيم:

رئيس اللجنة	جامعة الاغواط - الجزائر	أستاذ التعليم العالي	قدوح احمد
مناقش	جامعة الاغواط - الجزائر	أستاذ محاضر - أ.	دحام الطاهر
مشرف	جامعة الاغواط - الجزائر	أستاذ محاضر - أ.	بن غية علي
مساعدة المشرف	جامعة الاغواط - الجزائر	طالبة دكتوراه	مشرراوي القائمة بشرى

2024/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر و عرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبه تستعين القلوب والعقول

على الطاعات والنجاحات.

أتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذي الفاضل

المشرف الاستاذ الدكتور بن غية علي . . :

الذي كان بعد الله نورا أضاء طريقي، وسندا في مسيرتي العلمية

فقد غمرني بعلمه، واحتواني بصبره ووجهني بحكمة المرئي

وصدق المحب. أسأل الله أن يجعل ما قدمه لي في ميزان حسناته،

وأن يوفقه ويرفع قدره كما رفع من قدرتي بعلمه وتوجيهه.

إهداء

إلى من غرس في حب العلم وسقاني من نبع العطاء بلا حدود

...إلى أُمِّي حفظها الله

إلى أولئك الذين كانت دعواتهم النور الذي أضاء دربي...

إلى من تحملوا تعبِي، وكانوا سندي في كل خطوة

إلى من شاركوني لحظات التعب والنجاح.

إلى كل من ترك في حياتي أثرًا طيبًا، ولو بكلمة.

أهدي هذه المذكرة عربون شكر وامتنان،

وتقدير لا يُوفيه الحرف حقّه.

قائمة المحتويات

قائمة الفهرس

الصفحة	العنوان
ا	شكر
ب	إهداء
ت	الفهرس
ث	مقدمة عامة

الفصل الاول : مدخل إلى المعادن الثقيلة وأنابيب الكربونية النانوية وظاهرة الإدمصاص

3	I.مدخل الى المعادن الثقيلة
3	1.I. تعريف المعادن الثقيلة
4	2.I. آليات السمية بالعناصر الثقيلة
5	3.I. مصادرها
9	II.مدخل الى الانابيب الكربونية النانوية
10	1.II الأنابيب الكربونية النانوية
10	2.II الكربون والمواد الكربونية
12	3.II بنية وخصائص وتطبيقات الأنابيب النانوية الكربونية
16	III.مدخل الى ظاهرة الإدمصاص (Adsorption)
16	1.III ظاهرة الإدمصاص (Adsorption)
17	2.III نشأة ظاهرة الإدمصاص
18	3.III العوامل المؤثرة في ظاهرة الإدمصاص
19	4.III الفرق بين الإدمصاص (Adsorption) والإمتصاص (Absorption)

الفصل الثاني: مدخل إلى نظرية الكثافة الدالية وبرنامج BIOVIA وحدة DOML3

الجزء الأول: مدخل إلى نظرية الكثافة الدالية

22	1.1.II مدخل الى نظرية الكثافة الدالية
22	2.1.II معادلة شرودنغر

22	1.II.3. المنهج التاريخي
23	1.II.4. معادلة شرودنغر لجسمين في حالة تفاعل (جهد مركزي)
26	5.1.II. التقريبات المختلفة لمسائل الأجسام N
27	6.1.II. التقريب الأديباتي لبورن-أوبنهايمر
28	7.1.II. تقريب هار تري
28	8.1.II. تقريب هار تري-فوك
29	9.1.II. نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)
29	10.1.II. معادلات كوهن وشام
30	11.1.II. الدالة الوظيفية للتبادل والارتباط
31	12.1.II. تقريب الكثافة المحلية (LDA)
31	13.1.II. تقريب التدرج المعمم (GGA)

الجزء الثاني: مدخل إلى برنامج BIOVIA ووحدة DMOL3

33	1.2. II مدخل إلى برنامج BIOVIA ووحدة DMOL3:
33	2.2. II وحدات Materials Studio:
33	3.2. II : DMol3 كود

الفصل الثالث : النتائج والتحليل

37	1.III - التهيئة الجزيء في الفضاء (Geometry Optimization)
38	2.III. طريقة العمل
40	3.III. نتائج التهيئة وطاقات الإدمصاص
41	4.III مناقشة النتائج التهيئة وطاقات الإدمصاص
42	5.III تحليل قيم بعد التهيئة (الربط)
42	6.III. تحليل طاقات الإدمصاص
44	7.III تحليل دراسة كثافة دالية الحالة
50	8.III النتائج
54	.التعليق على النتائج

قائمة الوثيقة

رقم الوثيقة	العنوان	رقم صفحة
1	آلية التسمم بالكاديوم Cd	5
2	تطورات الانتاج الصافي من الكاديوم في بلدان مختارة بين عامي 2013 و2016	7
3	بعض التأثيرات الجانبية لمعدن النيكل Ni (الحساسية)	8
4	اشكال الكربون ALLOTROPIQUE وابعادها	9
5	اشكال الكربون والاحادية الثنائية و الثلاثية البعد	11
6	صورة بواسطة المجهر النافذ الالكتروني الانابيب النانو الكربونية مصنعة بتقنية القوس الكهربائي	12
7	انواع الانابيب النانو مترية SWNTc.MWNTc	13
8	اشكال الانابيب الكربون (Zig Zag ,Chiral,Arm chair)	14
9	توضح لعملية الادمصاص والمركبين الماز و الممتز	16
10	التوضيح البياني للفرق بين ظاهرتي الامتصاص و الادمصاص	19
11	منحنى الحركة الخيالية داخل جهد مركزي	26
12	مخطط يوضح كيف يقوم DMOL3 بعملية التهيئة	37
13	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة البعد بين الذرات	38
14	طاقة الربط بدلالة البعد الذري	38
15	التهيئة بين ذرة ومركب متعدد الذرات كما في حالتنا : Atom-SWNTc	38
16	التمثيل ثلاثي البعد لبعده التهيئة لذرات العناصر : Cd,Ir,Ni,As مع SWNTc:	39
17	الجدول الدوري للعناصر موضح عليه العناصر المدروسة	40
18	المواقع الثلاث المحتملة التي يحدث على مستواها الادمصاص	40
19	المواقع المحتملة الادمصاص في : SWNTc	40
20	الكثافة الالكترونية ثلاثية و ثنائية البعد ل Cd و Cd + SWNTc ,Ir,Hg ,Ni,As	46
21	منحنيات كثافة دالة الحالة لكل من SWNTc وذرات Cd,Hg,Ni ,Ir,As	46
22	تمثيل يوضح تأثير نصف القطر الذري ل: SLATER على الادمصاص لذرة السطح SWNTc	48
23	طاقات الادمصاص لكل من ذرات الكاديوم و الارسنيك و النيكل لمختلف انواع انابيب الكربون	50
24	نتائج التهيئة الذرية لذرة الكاديوم على سطح أنابيب الكربون النانوية بمختلف أنماطها الثلاث	51

رقم الوثيقة	العنوان	رقم صفحة
25	نتائج التهيئة الذرية لذرة الزرنيخ على سطح أنابيب الكربون النانوية بمختلف أنماطها الثلاث	51
26	نتائج التهيئة الذرية لذرة النيكل على سطح أنابيب الكربون النانوية بمختلف أنماطها الثلاث	51
27	الكثافة الالكترونية ثنائية وثلاثية الأبعاد لكل من ذرات الكادميوم والزرنيخ والنيكل على الترتيب من الأعلى الى الأسفل	52
28	الكثافة الحالة الالكترونية لكل من ذرات الكادميوم و الزرنيخ والنيكل على الترتيب من الأعلى الى الأسفل	53

قائمة الجداول :

رقم الجدول	العنوان	رقم الصفحة
1	موضح أشكال تواجد المعادن الثقيلة في الطبيعة	6
2	التصنيفات الناتجة عن بعض المعادن الثقيلة	7
3	تركيز بعض عناصر ETM الطبيعية في الهواء	8
4	التركيزات الطبيعية لـ ETM في الماء	8
5	القيم بين الامتصاص الطبيعي والصناعي	15
6	الخصائص الميكانيكية و الكهربائية لـ MWNTc , SWNTc	17
7	الجدول الدوري للعناصر موضح عليه المواقع الأكثر استقرار لكل عنصر والتي يحدث على مستواها الامتصاص	41
8	القيم الحرارية المتحصل عليها عند قرب كل من طاقة الذرة طاقة الامتصاص وكذا بعد البنية لكل من Hg, Ir, As, Ni, Cd	41
9	القيم الحرارية المتحصل عليها عند قرب كل من طاقة الذرة طاقة الامتصاص وكذا بعد البنية لكل من Hg, Ir, As, Ni, Cd	43
10	قيم فلاتة القوة المتحصل عليها للعناصر : SWNTc, Hg, Ir, As, Ni, Cd حرّة في حالة وجود غاز أو عدم وجوده	45
11	الجدول الدوري للعناصر موضح عليه قيم انصاف الأقطار الذرية	47
12	قيم ثوابت الجهد لـ SLATER	47
13	قيم الطاقة الامتصاص لكل ذرة والبعد الذري الموافق لها	48
14	مقارنة بين طاقتي الامتصاص على سطح SWNTc و Graphene	49
15	جدول تحويل الطاقات	49

المقدمة عامة

مقدمة عامة:

إن الإنسان يعيش في عالم مليء بالمواد السامة الناتجة عن نشاطه التوسعي والذي كان له الأثر المباشر على صحته، ومن أخطر هذه المواد السامة التي نتعرض لها يومياً هي المعادن الثقيلة السامة، فبجسماً يتعرض لكل يوم لكميات معينة من المعادن السامة التي تضعفنا وتسبب لنا الأمراض. إن هذا التأثير التراكمي بطيء لدرجة أننا نعلم أنه مصدر مشاكلنا الصحية والمشاكل السمية التي نتحدث عنها في حياتنا حيث بينت دراسات حديثة في المعهد الوطني للصحة أن سمية المعادن يمكنها أن تكون المسؤولة عن العديد من المشاكل الصحية المزمنة في الدول المتقدمة منذ أكثر من 50 سنة (فقدان الذاكرة، الإنهيار العصبي، الأمراض العصبية، المناعة والسرطان).

فلذا كان علينا فهم واكتشاف ما قد يلحق الجسم البشري أو غليله أثناء تعرضه لهذه المعادن لتخليصه من السموم.

في هذا البحث تطلعت إلى إحدى هذه المعادن ألا وهو الرصاص، محاولاً أولاً دراسته من الجهة الفيزيائية، وكيف يؤثر على جسمنا، أما هدفنا الرئيسي هو كيفية التخلص من هذه المعادن، النبيلة منها دون أن تكون تقنياتنا الداخلية عرضة لتغيرات العصر التي لا تتماشى إلا باستعمال الأساليب التكنولوجية الإلكترونية المعقدة. وذلك بهدف تحسين الإمتصاص للعناصر السمية على سطح الأنابيب، وطاقة العبور، وكذا تحليل خصائصها الإلكترونية (الكثافة الإلكترونية الثنائية والثلاثية البعد، كثافة دالة الحالة) لتحديد طبيعة الإمتصاص من جهة ومقارنتها مع الفريت بغرض تحديد ميزتها من جهة أخرى.

يحتوي هذا البحث على ثلاثة فصول :

- الفصل الأول: حول المعادن الثقيلة، حيث تناولنا فيه مفهومها، تواجدها، مصادرها وخطرها على صحة الإنسان، وكذا تأثيرها على الجسم البشري وحول تقنية النانو ونايبب الكربون النانوية بنيتها،انواعها وخصائصها الفيزيائية و الكيميائية وحول الامصاص حيث تناولنا مفهومه،انواعه،خصائصه الفيزيائية و الكيميائية .
- الفصل الثاني : حول نظرية الكثافة الدالية(DFT) و برنامج(BIOVIA) و وحدة(DMOL3).
- الفصل الثالث: تم تقديم برنامج المحاكاة وتطبيقه على المعادن الثقيلة (As, Hg, Cd, Ni, Ir) باستخدام نوع انيوب نانو كربوني واحد في الجزء الاول و المعادن الثقيلة (Cd,Ni,As) باستخدام مختلف انواع انابيب نانو كربونية في الجزء الثاني.

للحصول على طاقة الإمتصاص و الكثافة الإلكترونية الثنائية والثلاثية البعد و كذا كثافة دالة الحالة، وذلك بهدف دراسة كيفية التخلص من هذه المعادن بواسطة آلية الأنابيب الكربونية النانوية.

الفصل الاول

مدخل إلى المعادن الثقيلة وأنابيب الكربونية النانوية
وظاهرة الادمصاص

I. مدخل الى المعادن الثقيلة:

لقد كان لظهور وتطور الحضارة البشرية ارتباط وثيق بالمعادن الثقيلة، فقد اعتمد الإنسان عليها اعتمادًا جوهريًا، إذ مكنته معادن مثل الذهب والفضة والنحاس من ابتكار الوسائل التقنية الأولى التي سهلت المعاملات التجارية بين الأفراد. ولولا هذه المعادن، لما تمكّن الإنسان القديم من إنشاء أنظمة توزيع المياه، مثلما حدث في روما التي استخدمت أنابيب مصنوعة من الرصاص لنقل المياه. كما أن الفنون القديمة ما كانت لتزدهر لولا تدخل المعادن الثقيلة في تكوين الأصباغ، فاللون الأصفر كان يستخرج من الرصاص، أما اللون القرمزي فكان يعتمد على الزئبق. كذلك، ساهم مزج القصدير مع الزنق في صناعة نوافذ الكنائس الكبيرة والمرايا.

لقد استمر الإنسان في استعمال هذه المعادن، بل بالغ أحيانًا في استخدامها دون وعي كاف بمدى خطورتها أو سميتها، خصوصًا بعد الثورة الصناعية، حين برزت التأثيرات السلبية بشكل أوضح [1].

وتُعد خصائص هذه العناصر المعدنية ذات أهمية علمية، ما يجعل من الضروري دراستها بشكل منفصل، وهو ما سنسعى إلى تناوله في هذا الباب الأول من هذا البحث، راجين التوفيق من الله عز وجل.

وينبغي التنويه إلى أن مصطلح "المعادن الثقيلة" ذاته مثير للجدل، نظرًا للتباين في تعريفاته وغياب أساس علمي موحد يُبنى عليه اعتماد هذا الاسم. فبعض العناصر التي تُصنّف كمعادن ثقيلة لا تمتلك بالضرورة سمية، بينما هناك عناصر سامة لا تُعد من المعادن الثقيلة بحسب التصنيف الكيميائي، مثل الزنك (Zn)، إضافة إلى وجود عناصر لا تُعد معدنية أصلًا، كعنصر الزرنيخ (As).

وبناءً على هذا التباين، اتجه أغلب العلماء إلى اعتماد تسمية بديلة أكثر دقة، وهي "العناصر المؤثرة الأساسية"، والتي يُشار إليها اختصارًا بـ: ETM (Elements Trace Metals) أو ET، وهو مصطلح شائع الاستخدام خاصة في مجالات علم الأحياء. وسنلتزم في هذا الفصل باستخدام التسمية العامة "المعادن الثقيلة" كما بدأنا، مع التركيز على ما تُسببه هذه العناصر من آثار على الصحة والبيئة. [2].

1.1. تعريف المعادن الثقيلة:

يُعد مصطلح "المعادن الثقيلة" من المفاهيم المثيرة للنقاش في الأوساط العلمية، إذ لا يستند في تعريفه إلى تركيز العنصر في الوسط الحيوي فحسب، بل يختلف تبعًا للمنظور الذي يُعتمد عليه. فعلى الصعيد الفيزيائي، تُعرف المعادن الثقيلة بأنها

العناصر المعدنية ذات الكثافة العالية، والتي تفوق كثافة الماء بما لا يقل عن خمس مرات، أي بما يزيد عن (5 غ/سم³). ويصل عدد هذه العناصر إلى حوالي 65 عنصراً، تشمل معادن وفلزات وأشباه فلزات [3].

أما من الناحية الكيميائية، فهذه المعادن تُعرف بأنها تلك التي تمتلك القدرة على تشكيل معقدات تناسقية مع ليجندات مختلفة. بينما يُنظر إليها بيولوجياً على أنها عناصر تمتلك تأثيرات فسيولوجية قد تكون نافعة (كما في المعادن الأساسية)، أو ضارة وسامة (كما في المعادن السامة)، لِمَا لها من أثر مباشر على أداء الجهاز الحيوي للكائنات الحية .

1.1.I. أ. المعادن الأساسية:

تُعد المعادن الأساسية من العناصر الضرورية لوظائف الخلايا الحية، إذ تسهم في العديد من التفاعلات الأيضية وتؤدي دوراً حيوياً كمحفزات إنزيمية (عوامل أيونية مساعدة). من أبرز هذه العناصر: الزنك (Zn) والمغنيسيوم (Mg). حيث يعمل الزنك، على سبيل المثال، بتركيزات ضئيلة (في حدود بعض الملي مولات) على تحفيز إنزيمات مهمة مثل: البروتيناز، البيبتيداز، الهيدروكسيداز، وغيرها، مما يجعله حاسماً في استقلاب البروتينات والسكريات والدهون [4].

1.1.I. ب. المعادن السامة:

تُعرف المعادن السامة بأنها عناصر لا تحمل أي قيمة فسيولوجية إيجابية لجسم الإنسان أو الكائنات الحية، بل تمتاز بتأثيراتها الضارة حتى عند التركيزات المنخفضة. من بين هذه العناصر: الرصاص (Pb)، الزئبق (Hg)، والكاديوم (Cd)، وتُعرف بسميتها الحادة وتأثيرها المدمر للأنظمة الحيوية.

2.I. آليات السمية بالعناصر الثقيلة:

تعود سمية العناصر المعدنية الثقيلة إلى آليتين رئيسيتين:

2.I. أ. الآلية الأولى: ترتبط هذه العناصر بالمجموعات الوظيفية في الإنزيمات الحيوية على شكل معقدات مستقرة، مما يؤدي إلى تعطيل النشاط الإنزيمي وبالتالي التأثير السلبي على مسارات التمثيل الغذائي.

2.I. ب. الآلية الثانية: تتراكم هذه العناصر على غشاء الخلية، مما يؤدي إلى تغيير في بنيته ، وبالتالي إعاقة لوظائفه الحيوية، ومنها: تبادل الأيونات، نقل المواد العضوية الأساسية كالبروتينات والسكريات، أو حتى إيقاف هذه العمليات تماماً.

وتُظهر بعض العناصر سميتها عند تركيزات منخفضة جداً، مما يسبب تراكمها في أنسجة النباتات والحيوانات، ومن ثم

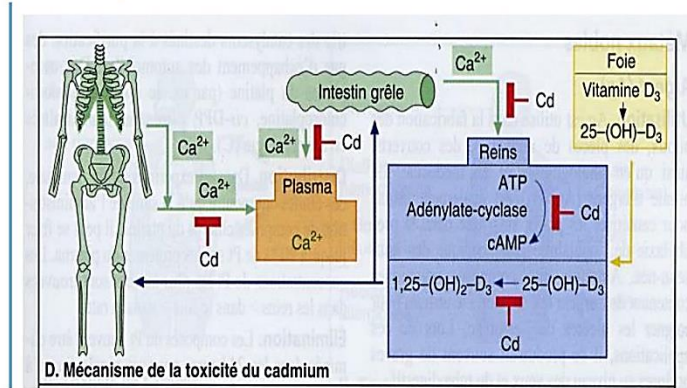
انتقالها إلى الإنسان عبر السلسلة الغذائية.

في الواقع، فإن النشاطات البشرية المتسارعة، خاصة في المجالات الصناعية والعمرائية، من دون مراعاة للأبعاد البيئية، قد ساهمت في نشر هذه العناصر في الطبيعة. فالتخلص العشوائي من نفايات المصانع ومخلفات احتراق الوقود أسهم بشكل كبير في تلوث الوسط المحيط.

ويلاحظ أن المراكز الحضرية الصناعية، وما يتبعها من أنشطة تجارية ونقل، قد تحولت إلى بيئات مشبعة بالغازات والعناصر المعدنية الثقيلة، والتي تُعد من أكثر الملوثات خطرًا على البيئة وصحة الإنسان. ومن أخطر مظاهر التلوث بهذه العناصر هو تسللها إلى السلسلة الغذائية عن طريق النباتات والأسماك، مما يؤدي إلى تراكمها في جسم الإنسان وتسببها في أمراض خطيرة، تختلف بحسب نوع العنصر وتركيزه (انظر الوثيقة 1) يوضح الية التسمم بالكاديوم [5].



MECANISME DE LA TOXICITE DU CADMIUM 5



الوثيقة 1: الية التسمم بالكاديوم .

3.I مصادرها:

تتعدد مصادر العناصر الثقيلة، حيث تنقسم إلى مصادر طبيعية وأخرى ناتجة عن النشاط البشري. إلا أن النسبة الكبرى من هذه العناصر تُعزى إلى الأنشطة الصناعية، ما يجعل المصادر الصناعية الأكثر تأثيرًا في التلوث البيئي بهذه المعادن.

3.I.أ. المصادر الطبيعية:

تُعد العناصر الثقيلة مكونات طبيعية توجد بكميات متفاوتة ضمن القشرة الأرضية، حيث تنطلق إلى البيئة من خلال الدورات الجيوكيميائية. ورغم ندرتها النسبية، إلا أنها تتوزع بشكل طبيعي في الصخور والتربة. وتؤدي عمليات التجوية الفيزيائية والكيميائية والعوامل الجوية إلى إطلاق هذه العناصر من الصخور التي تُشكل المادة الأصلية للتربة، فتمر عبر مياه الأمطار أو الأنهار وتنتقل خلال الدورة المائية الطبيعية.

كما تسهم التربة الغنية بالمعادن في إطلاق عناصر مثل الزئبق، الرصاص، الزرنيخ، السيلينيوم، الكالسيوم، الكروم، النحاس، والحديد. وتلاحظ هذه الظاهرة في العديد من المناطق حول العالم.

وقد يحدث التلوث الطبيعي أيضًا في باطن الأرض نتيجة التفاعلات الكيميائية بين المعادن الكبريتية والمواد المؤكسدة، وهي تفاعلات يمكن أن تتسارع بوجود عناصر من مصادر متنوعة. إضافة إلى ذلك، فإن التربة بطبيعتها تحتوي على نسب من هذه المعادن، كونها تُعد أحد المكونات الأساسية لتكوينها ويبين (الجدول 1) كيفية تواجد المعادن الثقيلة في الطبيعة

الجدول 1: كيفية تواجد المعادن الثقيلة في الطبيعة.

العناصر الثقيلة به	المعدن الخام	العنصر
Cu, Sb, Zn, Pb, Se	Ag ₂ S, PbS	الفضة (Ag)
Ag, Hg, Bi, Mo, Sn	Fe As S, As S	الزرنيخ (As)
Pb, Zn	Ba SO ₄	باريوم (Ba)
Zn, Pb, Cu	Zn S	كادميوم (Cd)
Zn, Cd, Pb, As, Ni, Mo	Cu Fe S ₂ , Cu ₂ S, Cu ₃ As S ₄	نحاس (Cu)
Co, Cr, As, Se	(Ni, Fe) ₉ , S ₈ , Ni As	نيكل (Ni)
Ag, Zn, Cu, Cd, Sa	Pb S	رصاص (Pb)
Cd, Cu, Pb, As, Sa	Zn S	زنك (Zn)

3.I.ب. المصادر الناتجة عن النشاط البشري:

تلعب الأنشطة البشرية دورًا رئيسيًا في زيادة نسب العناصر الثقيلة في البيئة، حيث تُعد الممارسات الصناعية والزراعية ومصادر الطاقة أبرز العوامل المؤثرة. ويمكن تلخيص هذه المصادر كما يلي:

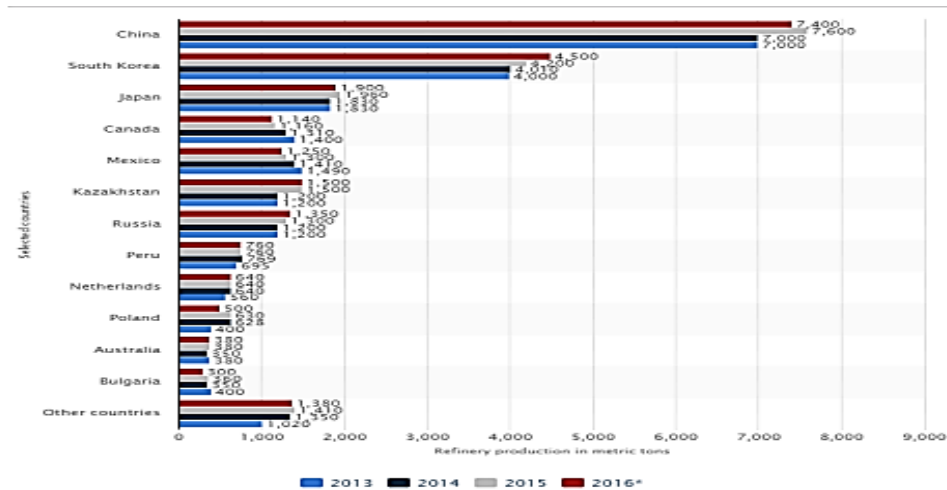
-أنشطة التعدين واستخراج المعادن: يُعد استخراج المعادن من المناجم من أبرز المصادر التي تُسهم في تلويث البيئة، إذ تُخلف هذه العمليات نفايات صلبة وسائلة تُؤثر بشكل مباشر على التربة والمياه في المناطق المحيطة [6].

-مياه الصرف الصحي والصناعي: تحتوي جميع أنواع الحمأة الناتجة عن الصرف على تراكيز مرتفعة من العناصر السامة، إلا أن الحمأة الصناعية تكون غالبًا محملة بملوثات غير عضوية بدرجات أعلى بكثير مقارنة بالحمأة الناتجة عن الصرف الصحي. ومن بين العناصر التي تُسبب مشاكل حقيقية عند استخدام هذه المخلفات في الزراعة: الكادميوم (Cd)، النحاس (Cu)، النيكل (Ni)، والزنك (Zn)، إذ تؤثر سلبًا على خصوبة التربة وجودة المحاصيل.

-التخلص العشوائي من النفايات الصلبة والسامة: تشكل النفايات المنزلية والصناعية والطبية مصدرًا آخر للتلوث بالعناصر الثقيلة، لا سيما عندما لا تُعالج أو تُخزّن بطريقة سليمة.

-حرق الوقود الأحفوري: يُنتج احتراق الفحم والنفط عددًا كبيرًا من العناصر الثقيلة، من بينها: المنغنيز (Mn)، النحاس (Cu)، الباريوم (Ba)، السيلينيوم (Se)، الأنتيموان (Sb)، الزرنيخ (As)، الزنك (Zn)، الكروم (Cr)، الكاديوم (Cd)، الرصاص (Pb)، الفاناديوم (V)، واليورانيوم (U). وتترسب هذه العناصر على سطح التربة، محدثة تلوثًا طويل الأمد. ويُعد احتراق الوقود الذي يحتوي على إضافات من الرصاص من أكثر مصادر التلوث خطورة.

بوجه عام، تُنتج الصناعات المختلفة كميات كبيرة من العناصر الثقيلة نظرًا لما تتمتع به من خصائص فريدة، كقدرتها العالية على توصيل الحرارة والكهرباء، ولمعانها، وثباتيتها في مواجهة العوامل الجوية. وقد أدت هذه الخصائص إلى التوسع في إنتاجها واستهلاكها بشكل فعلى سبيل المثال، يُظهر الكاديوم ارتفاعًا مستمرًا في وتيرة إنتاجه، كما يتضح من بيانات (الوثيقة 2) التي تمثل تطورات لإنتاج الصافي من الكاديوم في بلدان المختارة بين عامي 2013 و2016.



الوثيقة 2: تطورات الإنتاج الصافي من الكاديوم في بلدان مختارة بين عامي 2013 و 2016 .

الجدول 2 : التسمات الناتجة عن بعض المعادن الثقيلة

الألمنيوم (Al)	الانهيار العصبي (العصبي).
الزرنيخ (As)	السرطان (سرطان الجلد، والعصبية).
الكاديوم (Cd)	ارتفاع ضغط الدم وتليف الكبد.
الكروم (Cr)	السرطان سرطان الرئة، والآفات الالتهابية من الجلد والأغشية المخاطية .
الزئبق (Hg)	التهاب الجلد التماسي .
النيكل (Ni)	الإنهيار العصبي (العصبي).
الرصاص (Pb)	الحساسية، أمراض الجهاز التنفسي، وربما مسببة للسرطان (سرطان الرئة)

ولقد حددت تراكيز مرجعية (تأخذ كمرجع) وهي تمثل النسب الطبيعية لتواجد هذه المعادن في كل من الهواء والماء :

في الهواء المحيط توجد أربعة معادن تأخذ كمرجع أساسي معياري (الجدول 3): الرصاص، الزرنيخ الكادميوم والنيكل [7].

الجدول 3 : تراكيز بعض عناصر ETM الطبيعية في الهواء

التركيز (ng/m ³)	العناصر المؤثرة الأساسية:
500	الرصاص
6	الزرنيخ
5	الكادميوم
20	النيكل

وينظم نوعية المياه المخصصة للإستهلاك البشري المنظمة العالمية للصحة، حيث أن التراكيز بالنسبة للمعادن محددة في

(الجدول 4).

الجدول 4 : التراكيز الطبيعية ل: ETM في الماء

التركيز (µg/l)	العناصر المؤثرة الأساسية
200	الالمنيوم (Al)
10	الزرنيخ (As)
5	الكادميوم (Cd)
50	الكروم (Cr)
25	الزئبق (Hg)
1	النيكل (Ni)
20	الرصاص (Pb)



الوثيقة 3: بعض التأثيرات الجانبية لمعدن النيكل (الحساسية)

II. مدخل الى الانابيب الكربونية النانوية :

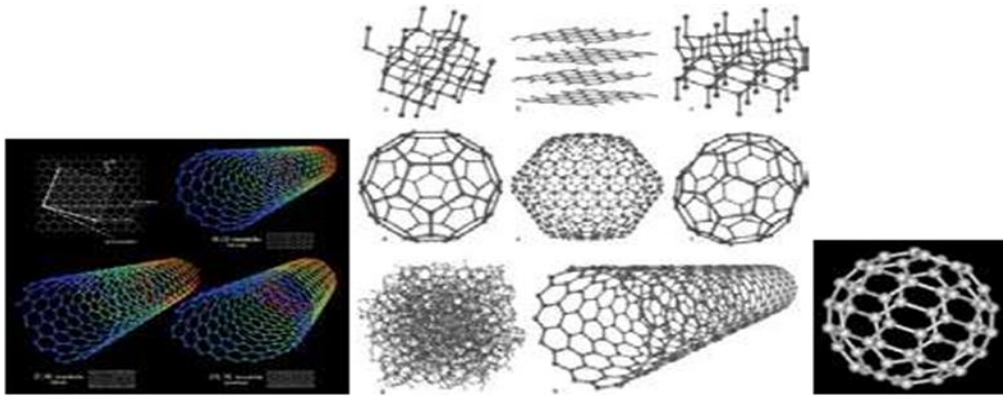
تُعد تقنية النانو من أبرز الابتكارات التكنولوجية الحديثة، وهي لا تزال مجالاً واعداً يتطلب المزيد من الأبحاث والدراسات المعمقة. وقد وصفها العديد من مراكز البحث العلمي المتخصصة بأنها "تكنولوجيا المستقبل"، حتى أن بعض الباحثين يطلقون على الحقبة القادمة اسم "عصر النانو"، نظراً لما ينتظر من تأثيرات عميقة لهذه التقنية على مختلف مجالات الحياة.

ففي الصناعة، والطب، والنقل، والطيران، وأبحاث الفضاء، وتحتية وتقية المياه، تلعب تكنولوجيا النانو دوراً متزايداً. كما تتيح هذه التقنية آفاقاً جديدة في علاج الأمراض المستعصية، كمرض السرطان، وذلك من خلال إدخال أجهزة نانوية دقيقة داخل الأوعية الدموية لإصلاح أو توسيع الشرايين، بل وحتى إجراء عمليات دقيقة دون الحاجة إلى الجراحة التقليدية. إضافة إلى ذلك، يُمكن من خلال هذه التكنولوجيا تصميم أعضاء بديلة قابلة للزراعة في جسم الإنسان، والتحكم في الحمض النووي، وتحفيز الخلايا على تجديد الأعضاء، كالبنكرياس أو الكلى.

وقد استُخدمت تكنولوجيا النانو أيضاً في المجال العسكري، حيث وظفتها الولايات المتحدة في طلاء الطائرات الحربية بمواد نانوية خاصة تمنع اكتشافها من قبل أنظمة الرادار [8].

وفي سياق التطور العلمي المرتبط بهذه التقنية، تمكن الباحث Lijima سنة 1991 من تحضير الأنابيب النانوية الكربونية، والتي أصبحت منذ ذلك الحين محوراً للعديد من الدراسات، لما تتميز به من خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة وتطبيقات متعددة، لا سيما أنابيب الكربون وأكسيد التيتانيوم النانوية. وقد أدى ذلك إلى تنافس شديد بين الباحثين لتطوير هذه المواد، نظراً لقدرتها على تغيير الخصائص البنوية للمادة والتحكم بأبعادها على المستوى الذري.

وتجدر الإشارة إلى وجود عدة طرق لتحضير الأنابيب النانوية، منها: الترسيب الكهروكيميائي، التذرية بالليزر، والتفريغ بالقوس الكهربائي. وقد اعتمدت الكثير من الأبحاث هذه الأساليب بهدف الوصول إلى أفضل خصائص الأنابيب النانوية، من حيث الكفاءة والخصائص البنوية، مما يُمكن من استخدامها في تطبيقات متقدمة ومتعددة.



الوثيقة 4: أشكال الكربون ALLOTROPIQUE وأبعادها

1.II. الأنابيب الكربونية النانوية:

يشهد العالم اليوم تنافسًا كبيرًا في المجال الصناعي، ما دفع بالبحوث إلى التوجه نحو علوم النانو باعتبارها من المجالات الواعدة ذات الآفاق المستقبلية الواسعة. وتُعد هذه العلوم من مكتسبات القرن الماضي، إذ شهدت الثمانينيات تطوير أدوات جديدة لرصد الذرات، مثل **المجهر النفقي الماسح**، الذي مَكَّن من ملاحظة وتحريك الذرات على سلم نانوي، وهو ما سمح بالكشف عن خصائص فريدة للمواد المبنية على هذا المقياس الصغير [9].

ومن بين أبرز التطبيقات التي أفرزتها هذه الثورة: **الأنابيب النانوية الكربونية (Carbon Nanotubes – CNTs)**، التي تم اكتشافها سنة 1991، والتي حظيت منذ ظهورها باهتمام واسع بفضل خصائصها المميزة، ما جعلها واعدة في عدة مجالات مثل الطب، الإلكترونيات، والصناعة، التي استفادت من مواد جديدة عالية الكفاءة.

وقد شرعت بعض الشركات الأوروبية في إنتاج هذه الأنابيب بكميات معتبرة، على غرار شركة **Arkema** التي أنشأت محطة إنتاج بمدينة **مونت** في فرنسا بطاقة إنتاجية تُقدَّر بـ 400 طن سنويًا، وكذلك الشركة البلجيكية **Nanocyl** وقد واجه هذان المنتجان منافسة قوية من نظيرتهما في آسيا، لاسيما شركتي **CNano Technology** في الصين و **Showa Denko** في اليابان.

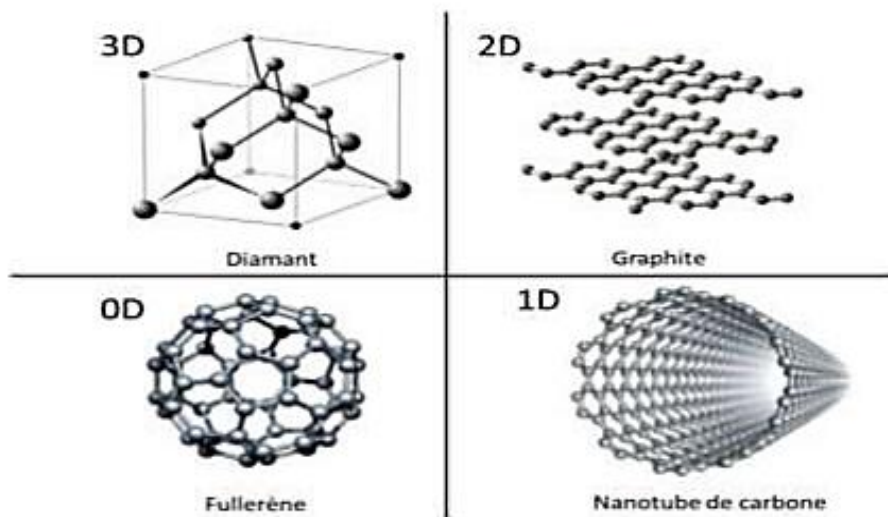
ورغم هذا التطور، لا يزال النقاش مستمرًا حول عدد من الجوانب المرتبطة بهذه الأنابيب، خاصة ما يتعلق بتأثيرها على صحة الإنسان، إضافة إلى ارتفاع تكاليف إنتاجها وتعقيد تقنياته.

2.II. الكربون والمواد الكربونية:

يُعد الكربون العنصر الكيميائي الأكثر وفرة على سطح الأرض، وهو المادة الأساسية لمعظم المركبات العضوية والمعادن. تتميز ذرة الكربون بقدرتها الفريدة على تكوين روابط متعددة (ثنائية، ثلاثية، ورباعية) مع ذرات أخرى، نتيجة لتوزيع إلكتروناتها في مستويات التكافؤ. الكربون هو العنصر السادس في الجدول الدوري، ويحمل أربعة إلكترونات تكافؤية حرة في مستوياتها الخارجية بعد عملية التهجين، التي تعطيه تشكيلات مختلفة من الروابط.

تُبرز حالة التهجين اختلافًا في البنية الجزيئية، حيث يؤدي تداخل الإلكترونات في المستويات الخارجية إلى تكوين روابط تساهمية متنوعة في مركبات الكربون، سواء كانت مستوية أو ثلاثية الأبعاد. التهجين الأكثر شيوعًا هو **SP3** الذي يشكل بنية الألماس ثلاثية الأبعاد، و **SP2** الذي يشكل الجرافيت ثنائي الأبعاد، كما أن الأنابيب الكربونية النانوية تمتلك تهجين **SP2** مما يمنحها خصائص أحادية البعد.

الأنماط الأخرى تشمل بنية الكربون الكروي الناتجة عن دمج SP2 و SP، والمعروفة بالفوليرينات. يميز الكربون عن غيره من عناصر مجموعته مثل السيليكون والجرمانيوم بأنه لا يحتوي على مستويات إلكترونية داخلية ثانوية، مما يفسر تمايز خصائصه الفريدة. (بلورة 16) (الوثيقة 5) [10].



الوثيقة 5: أشكال الكربون والأحادية الثنائية والثلاثية البعد

II. 2.أ. الألماس (Diamant) :

يتواجد الألماس في بنية بلورية مكعبة مركزية الوجوه (CFC)، حيث تحيط بكل ذرة كربون أربع ذرات أخرى تشكل شكل رباعي الأوجه منتظم (Tétraèdre) بزواوية 109.5 درجة. هذا الترتيب يمنح الألماس صلابة عالية جداً، تصل طاقته إلى حوالي 360 كيلوجول لكل مول، كما يمتلك ناقلية حرارية كبيرة، لكنه ضعيف في الناقلية الكهربائية.

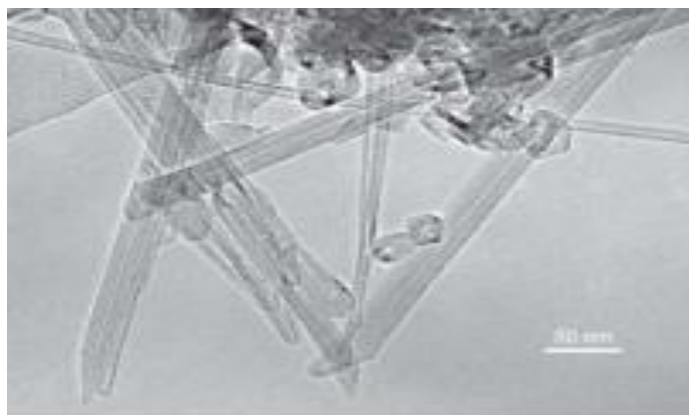
II. 2.ب. الغرافيت (Le Graphite) :

الغرافيت عبارة عن تراكبات من ذرات الكربون مرتبة في صفائح مسطحة تعرف بالغرافين. في كل ورقة، ترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات مجاورة بروابط زاويتها 120 درجة وطول 0.142 نانومتر، بينما تبعد الصفائح عن بعضها 0.335 نانومتر وتتصل بروابط فان دير فالس ضعيفة. لهذا السبب، يعتبر الغرافيت صلباً غير متجانس الخصائص (Anisotropique)، حيث تتغير خصائصه حسب الاتجاه، ويتميز بقدرته على الانزلاق بين الصفائح، ما يجعله شبه ثنائي الأبعاد. هو البنية المستقرة للكربون عند درجات حرارة وضغط منخفضين، لكنه أقل صلابة من الألماس بسبب الطبيعة الورقية لتركيبه.

حتى عام 1985، كان الألماس والغرافيت هما الشكلان البلوريان الرئيسيان للكربون، إلى أن اكتشف العالم كروتو وفريقه من خلال تجربة الليزر تشكياً جديداً يُعرف بالفوليرين (Fullerène) ، وتحديدًا C60 الذي يتألف من 60 ذرة كربون مرتبة على شكل كرة قدم نصف قطرها حوالي 0.7 نانومتر، مما منحها خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة. تتجمع جزيئات الفوليرين بواسطة روابط فان دير فالس لتكوين مركب يسمى الفلوريتب [Fullérite].

في عام 1990، طور كراتشمير وفريقه طريقة إنتاج كميات كبيرة من الفوليرين باستخدام تفريغ القوس الكهربائي، وفي عام 1991، اكتشف ليجيما أثناء دراسته للفحم هياكل أسطوانية طويلة ذات قطر نانوي تُعرف بالأنابيب الكربونية النانوية (CNTs) ، والتي تُعتبر شكلاً جديداً من أشكال الكربون البلورية. (Allotropes).

تمتاز هذه الأنابيب ببنية أسطوانية ذات أبعاد نانوية في القطر، وأطوال تصل إلى عدة ميكرومترات، مما يجعلها شبه أحادية البعد، وتمنح هذه الخاصية للمواد خصائص فريدة تفتح آفاقاً واسعة للتطبيقات العلمية والصناعية. رغم ظهور الأنابيب النانوية منذ عام 1952 في أبحاث سوفياتية، فإنها لم تحظ بالاهتمام الغربي إلا بعد فترة طويلة بسبب الظروف اللغوية والسياسية في ذلك الوقت [11].



الوثيقة 6 : صورة بواسطة المجهر النافذ الكتروني الأنابيب النانو الكربونية مصنعة بتقنية القوس الكهربائي

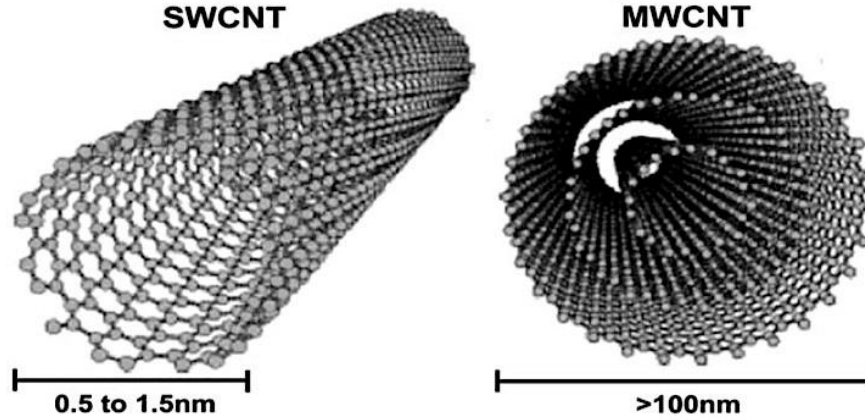
3.II. بنية وخصائص وتطبيقات الأنابيب النانوية الكربونية:

3.II.أ. البنية:

يمكن تبسيط بنية الأنابيب النانوية الكربونية على أنها ورقة أو عدة أوراق من الغرافيت (Graphène) مطوية على شكل أسطوانة أو أسطوانات متمركزة. في كل ورقة من الغرافيت، ترتبط ذرة الكربون تساهمياً بثلاث ذرات كربون مجاورة، وتشكل روابط هجينة من نوع sp^2 .

يمكن تصنيف الأنابيب النانوية الكربونية، المعروفة اختصاراً بـ (CNT) ، إلى فئتين رئيسيتين:

- أنابيب كربون وحيدة الطبقة (Single-Walled Carbon Nanotube - SWCNT) تتكون من ورقة غرافيت واحدة ملفوفة على شكل أسطوانة.
- أنابيب كربون متعددة الجدران (Multi-Walled Carbon Nanotube - MWCNT) تتألف من عدة أوراق غرافيت متراكبة، تشكل طبقات أسطوانية متعددة.



الوثيقة 7 : أنواع النابيب النانو مترية. SWCNT, MWNT

• أنابيب النانو الكربونية متعددة الطبقات (MWCNTs)

تم اكتشاف أنابيب النانو الكربونية متعددة الطبقات في عام 1991 باستخدام تقنية تبخير الغرافيت بواسطة القوس الكهربائي. تتكون هذه الأنابيب من عدة طبقات من ورقات الغرافيت المطوية على شكل أسطوانات متركزة، تفصلها مسافات حوالي 0.33 نانومتر. يتراوح قطر هذه الأنابيب بين 1.3 نانومتر إلى 100 نانومتر، بينما يصل طولها إلى عدة ميكرومترات.

• أنابيب النانو الكربونية أحادية الطبقة (SWCNTs)

أما أنابيب النانو الكربونية أحادية الطبقة فقد اكتشفت عام 1993 من قبل ليجيما وفريقه. تتكون من ورقة غرافيت مطوية حول نفسها بحيث تكون الأطراف مغلقة بنصف كريات متشابهة من الكربون. يتراوح قطرها بين 0.7 إلى 2 نانومتر حسب طريقة التصنيع، وطولها يصل من عدة ميكرومترات إلى عدة سنتيمترات. طريقة لف ورقة الغرافيت تعطي ثباتاً مميزاً يُعرف بـ"الهليكسيتي" أو المتجه الحلزوني (Chirality)، وهو معامل يحدد بنية الأنابيب ويصنف أنماطها المختلفة.

مركبات يرمز لها بـ $(m; n)$ ، تشكل ورقة الغرافيت انبوب نانوي عندما يتم طيها بطريقة نجعل فيها نقطة [12].

الأصل $(0,0)$ مرتبطة مع نقطة اخرى ذات احداثيات (n,m)

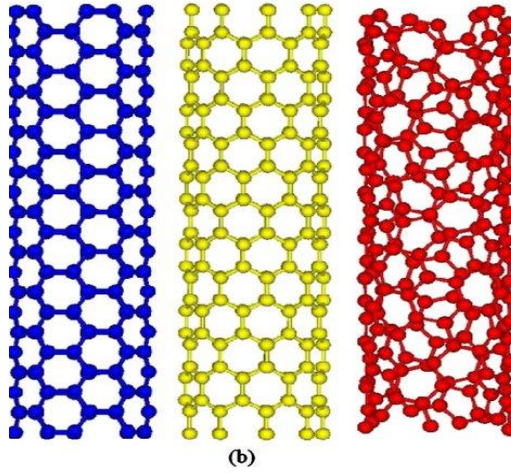
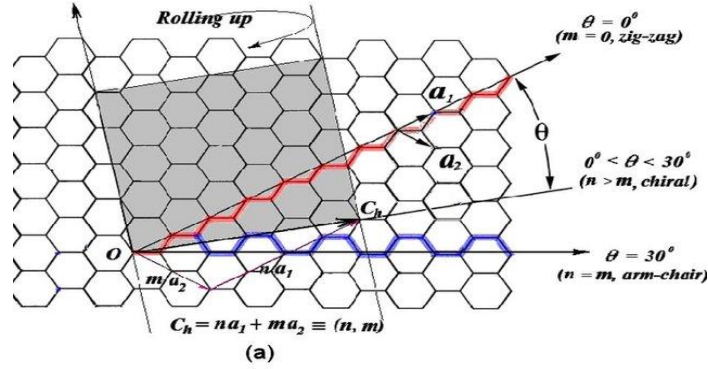
الاشعة $\vec{a}_1; \vec{a}_2$ مثل الاشعة الاساسية الشبكية و θ زاوية الشرايطي chiralité (محصورة بين 0 و 30°) (الوثيقة 8).

تصنف SWCNTs إلى ثالث مجموعات اساسية حسب الزاوية:

تسمى أنابيب نانو zigzag (الخط المتعرج) إذا كانت، $\theta = 0^\circ$ و m ou $n = 0$

تسمى أنابيب نانو (أريكي) chair arm إذا كانت، $\theta = 30^\circ$ و $m=n$.

تسمى أنابيب نانو الدوانية او الكاريلية chiraux إذا كانت، $0 < \theta < 30$ و $m \neq n \neq 0$



الوثيقة 8: اشكال انابيب الكربون SWNTc 18 (zig zag, arm chair, chiral)

3.3.II. خصائص أنابيب النانو الكربونية (CNTs) :

تتميز أنابيب النانو الكربونية بخصائص ميكانيكية وحرارية وكهربائية مميزة نتيجة لقوة الروابط في طبقات الغرافيت. تتغير

الخصائص الكهربائية لأنابيب الكربون بناءً على طريقة طي ورقات الغرافيت. فإذا كان معامل الحلزنة (Chirality) للأنبوب يحقق

شرط أن يكون العدد n من مضاعفات العدد m ، فإن الأنابيب تكون موصلة للكهرباء. أما إذا لم يتحقق هذا الشرط، فتكون

الأنابيب شبه ناقلة.

من خلال ذلك، تكون أنابيب CNTs من نوع am-chair دائماً موصلة للكهرباء، في حين أن الأنابيب من نوع zigzag أو

chiral قد تكون موصلة أو شبه ناقلة.

من المتوقع أن تكون أنابيب النانو ثنائية الجدران والثانوية موصلات جيدة للحرارة على طول محور الأنابيب، لكنها تعمل

كعوازل جيدة للحرارة على المحور الأفقي للأنبوب.

أهم هذه الخصائص موضحة ومُلخصة في الجدول 5

الجدول 5 : الخصائص الميكانيكية و الكهربائية لـ [20 MWNTc, SWNTc].								
الناقلية الحرارية (M/K.m)	الناقلية الكهربائية (S/Cm)	المقاومة الكهربائية (Ω.cm)	مقاومة التشوه (GPa)	معامل يونغ (TPa)	الكثافة g/cm ³	الطول	القطر n;m)	
-1000 6000	550	6.10 ⁴	45_150	1.05_1.3	0.5_1	cm20 الى	0.5-2	SWNTc
-3000 300	-1000 80	210-06	150-3	2-03 .1	103-002	ضع ماند	5-200	MWNTC

II.2.ج. الخصائص الكيميائية والسطحية لأنابيب النانو الكربونية (CNTs) :

تتمتع أنابيب النانو الكربونية (CNTs) باستقرار كيميائي جيد، مع إمكانية تعديل خصائص سطحها من خلال تثبيت مجموعات وظيفية مختلفة. هذه الخاصية تمكن الأنابيب من العمل كحاملات مدعمة، مما يسهل انتقالها واستخدامها في بيئات متعددة.

بالإضافة إلى ذلك، تستطيع أنابيب CNTs استيعاب ذرات أو جزيئات داخل تجويفها، تعرف بـ **ظاهرة الكيميائية (Intercalation)** البنية السطحية المجوفة والقوية لأنابيب CNTs تسمح لها بتغليف ذرات وجزيئات مختلفة داخل تجويفها، ما يجعلها بمثابة خزانات نانوية حقيقية.

أظهرت الدراسات النظرية والتجريبية، مدعومة بمحاكاة حاسوبية، قدرة أنابيب النانو على امتصاص عينات متنوعة مثل الغازات والشوارد، مما يفتح آفاقاً واسعة للدراسات التطبيقية في هذا المجال [13].

تم استخدام مصطلح "الإدمصاص" لأول مرة سنة 1881 من طرف العالم KAYSER، وذلك لتمييز ظاهرة تكثف الغاز

على سطح مادة صلبة عن عملية الامتصاص التي تحدث داخل المادة نفسها.

وقد استُخدمت تقنية الإدمصاص منذ ما يقارب قرنين من الزمن، في البداية لأغراض فصل المواد سواء في حالتها السائلة أو الغازية. أما اليوم، فقد توسع استعمالها ليشمل مجالات حيوية مثل تحلية المياه وتقيتها، حيث تُساهم في إزالة المواد العضوية وبعض المعادن الثقيلة، فضلاً عن دورها في استرجاع بعض المذيبات من المحاليل المعكّرة. كما أصبحت هذه العملية تُستخدم على نطاق واسع في ميادين صناعية وتقنية متنوعة .

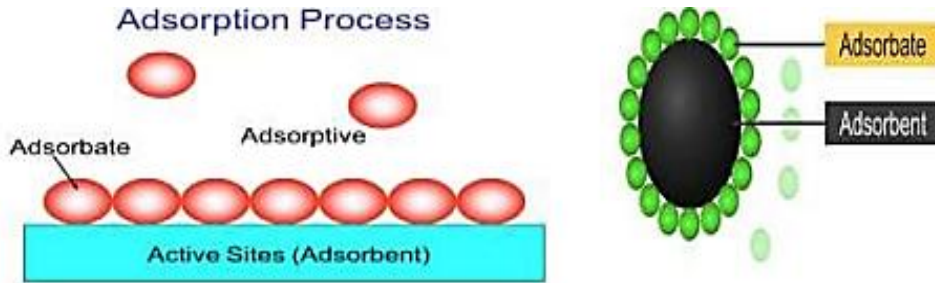
III.مدخل الى ظاهرة الإدمصاص:(Adsorption) :

1.III. ظاهرة الإدمصاص:(Adsorption) :

الإدمصاص هو عملية تجمع لجزيئات مادة معينة — وغالباً ما تكون أيونات أو جزيئات غازية — على السطح البيني الفاصل بين طورين، مثل: غاز/صلب، غاز/سائل، أو سائل/صلب.

تُعرف هذه الظاهرة أيضاً بأنها انتقال للمادة من طور غازي أو سائل نحو سطح مادة صلبة، حيث تلتصق الجزيئات المنقلة على هذا السطح دون أن تنفذ إلى داخله.

- المادة الممتزة (Adsorbate) هي المادة التي تتجذب وتترسب على سطح المادة الأخرى.
- المادة المازة (Adsorbant) هي السطح الصلب الذي يحدث عليه الإدمصاص وتترسب عليه الجزيئات [14].



الوثيقة 9: توضح لعملية الإدمصاص والمركبين الماز والممتز

2.III. نشأة ظاهرة الإدمصاص:

تعود نشأة ظاهرة الإدمصاص إلى وجود حالة من عدم التوازن أو عدم الإشباع في القوى الجزيئية التي تؤثر على أسطح السوائل والمواد الصلبة. فعندما تكون الجزيئات الواقعة على السطح غير مشبعة تماماً بروابطها مع الجزيئات المجاورة، فإنها تميل إلى جذب جزيئات أخرى من الطور المحيط بها — سواء كان غازياً أو سائلاً — لإشباع هذه القوى، وهو ما يُعرف بعملية الإدمصاص.

III.2.أ. الإدمصاص الفيزيائي: (Adsorption Physique) :

يُعد الإدمصاص الفيزيائي — أو ما يُعرف بإدمصاص فان دير فال — (Adsorption de Van der Waals) أحد أنواع الإدمصاص، حيث ترتبط الجزيئات الممتزة على سطح المادة المازة بواسطة قوى فيزيائية ضعيفة تُعرف بقوى فان دير فال. وهي نفس القوى المسؤولة عن تكاثف الغازات أو التماسك بين جزيئات السائل الواحد. وتؤدي هذه القوى إلى تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح المادة، ولذلك يُصنف هذا النوع بأنه إدمصاص فيزيائي [15].

III.2.ب. من خصائص الإدمصاص الفيزيائي:

- يتميز بانخفاض طاقته، إذ لا تتجاوز طاقة الإدمصاص في العادة حوالي 1 كيلو كالوري/مول.
- يُعد ظاهرة عكوسة، إذ يمكن أن يصل إلى حالة الاتزان بسرعة عند تغير الضغط أو درجة الحرارة. كما يمكن تحرير الغاز الممتز من سطح المادة المازة بسهولة بواسطة التسخين أو تفريغ الضغط، دون أن تحدث تغيرات كيميائية أو فيزيائية في الجزيئات الممتزة.
- تتكون الطبقات الممتزة فيزيائياً غالباً من أكثر من طبقة واحدة، بحيث تكون الطبقة الأولى أكثر ثباتاً من الطبقات اللاحقة. إلا أن قوى فان دير فال تظل مؤثرة خارج كل طبقة، على غرار ما يحدث عند سطح السوائل.

III 2..ج - الإدمصاص الكيميائي: (Adsorption chimique)

يشمل هذا النوع من الإدمصاص على تكوين مركب كيميائي على سطح الصلب، يسمى مركب السطح. ويعتمد على تبادل أو مشاركة إلكترونية بين السطح الصلب و الجزء أو الذرة الممتزة. في بعض الأحيان يحدث انتقال كامل للإلكترونات (رحيل تام) فتفقد الذرة إلكتروناتها إلى السطح الصلب، فتصبح أيون موجب متمركز على سطح الصلب. من خصائص الإدمصاص الكيميائي:

طاقة الإدمصاص تصل إلى ما بين $(10^3 - 10^4 \text{ cal/mol})$

غير عكسي بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائياً من الصعب نزعها، و غالباً ما يكون الغاز الذي يترك سطح الصلب مختلف في تركيبه الكيميائي عن الغاز الممتز.

يتم الإدمصاص الكيميائي عندما يمتزج سطح الصلب بطبقة واحدة من الغاز الممتز، ولكن يوجد أنه يتم إدمصاص فيزيائي فوق هذه الطبقة.

الغاز الممتز في الغالب يكون أكثر نشاطاً من الغاز الحر، و يكون هذا الغاز الممتز مسؤولاً عن عمليات حفر مختلفة [16].

الجدول 6: مقارنة بين الادمصاص الفيزيائي والكيميائي

ادمصاص كيميائي	إدمصاص فيزيائي	
ايونية أو تساهمية	رابطة Vander Waals (كهروستاتيكي)	نوع الرابطة
قوية	ضعيفة	طاقة الربط
غير عكوسي	عكوسي	الحالة العكوسية
احادي الطبقة	متعدد الطبقات	نمط الطبقة
من 100 إلى 500	50	طاقة الإدمصاص (Kj/ml)

3.III. العوامل المؤثرة في ظاهرة الإدمصاص:

يتوقف توازن الإدمصاص بين المادة المازة والمادة الممتزة على مجموعة من العوامل الفيزيائية والكيميائية، من أبرزها:

1. **المساحة السطحية النوعية:** تزداد فعالية الإدمصاص طردياً مع اتساع المساحة السطحية النوعية للمادة المازة، إذ تُوفّر

هذه المساحة مواقع أكثر لارتباط الجزيئات الممتزة.

2. **القطبية:** المحاليل القطبية تُظهر ألفة أعلى تجاه المواد المازة، مما يسهل من حدوث الإدمصاص نتيجة لتفاعل القوى

القطبية بين الماز والمادة الممتزة.

3. **درجة الحرارة:** يرتبط معدل الإدمصاص عكسياً مع درجة الحرارة؛ إذ أن ارتفاعها يؤدي غالباً إلى انخفاض فعالية

الإدمصاص، خاصة في الأنظمة التي يسود فيها الإدمصاص الفيزيائي.

4. **طبيعة المادة المازة:** تختلف قدرة المواد المازة على جذب الجزيئات حسب تركيبها البلوري وطبيعة سطحها الكيميائية

والفيزيائية.

5. **طبيعة المادة الممتزة:** تبعاً لقاعدة *Lundelius*، فإن المواد الأقل ذوباناً تكون أكثر قابلية للإدمصاص، أي أن المواد

ذات الذوبانية المنخفضة تُظهر قدرة أعلى على الارتباط بأسطح المواد المازة.

ومن المهم الإشارة إلى أن فعالية الإدمصاص لا ترتبط فقط بالمساحة السطحية النوعية، بل تتأثر كذلك بعدة عوامل مجتمعة، مثل:

- زيادة تركيز المادة الممتزة في الوسط المائي.

- تقليل ذوبانية المادة الممتزة.

- تفضيل الجزيئات ذات السلاسل المتفرعة على نظيراتها المستقيمة من حيث سهولة الإدمصاص، حتى لو كانت بنفس

الأبعاد.

$$(1.1) \quad E_a = -\frac{c}{r^6}$$

r : البعد بين الجزيئات.

C : ثابت يتعلق بالاستقطاب الحركي للجزيئات.

و طاقة التناافر التجريبية تكون على الشكل التالي:

$$(2.1) \quad Er = B \cdot r^{-m}$$

B و m ثابتان ، القيم التجريبية لـ m : حددت من 9 الى 14 ، Jones-Lionard درسا التفاعل بين الغازات والبلورات و حددا قيمة m بـ : 12 ، و الذي يعطي كمون (12,6) يدعى بكمون Lionard- Jones :

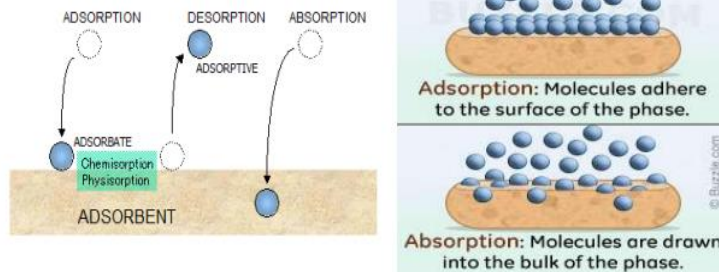
$$(3.1) \quad E = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

هذه العبارة تعطى بدلالة (r₀) البعد الفاصل عند التوازن حيث يوافق هذا أقل كمون : $\frac{de}{dr} = 0$ و : ϵ قيمة طاقة عند المسافة r₀

$$(4.1) \quad E = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

4.III. الفرق بين الإدمصاص (Adsorption) والإمتصاص (Absorption) :

الإدمصاص هو عملية تراكم المادة على سطح المادة المازة دون أن تدخل إلى داخلها، حيث تلتصق الجزيئات على السطح الخارجي فقط. في المقابل، يُشير الإمتصاص إلى عملية اختراق مادة داخل جسم مادة أخرى، حيث تدخل المادة الممتصة إلى داخل المادة الماصة بالإضافة إلى، تمركزها على السطح [17].



الوثيقة 10 : التوضيح البياني للفرق بين ظاهرتي الامتصاص و الادمصاص

الفصل الثاني:

مدخل إلى نظرية الكثافة الدالية وبرنامج BIOVIA

ووحدة DMOL3

الجزء الأول:
مدخل إلى نظرية الكثافة الدالية

II.1.1 مدخل الى نظرية الكثافة:

II 2.1.1 معادلة شرودنغر:

في مطلع القرن العشرين، أصبح من الواضح أن الضوء يُظهر ازدواجية الموجة والجسيم، أي أنه يمكن أن يظهر، حسب الظروف، إما كجسيم يُعرف بالفوتون، أو كموجة كهرومغناطيسية. وقد اقترح لويس دي بروي تعميم هذه الازدواجية على جميع الجسيمات المعروفة، رغم أن هذا الافتراض كان له نتيجة متناقضة تتمثل في إنتاج التداخلات بواسطة الإلكترونات - على غرار الضوء - وهو ما تم التحقق منه لاحقًا من خلال تجربة دافيسون-جيرمر. وبالقيااس على الفوتون، قام لويس دي بروي بربط كل جسيم حر يمتلك طاقة وكمية حركة بتردد وطول موجي.

$$(1.2) \quad \begin{cases} E = h\nu \\ P = \frac{h}{\lambda} \end{cases}$$

في التعبيرين المذكورين أعلاه، تشير الحرف h إلى ثابت بلانك.

معادلة شرودنغر، التي وضعها الفيزيائي إروين شرودنغر سنة 1925، هي معادلة دالية (وظيفية) يكون المجهول فيها دالة، تُعرف بدالة الموجة. وتمثل هذه المعادلة تعميمًا للطرح الذي قدمه لويس دي بروي سابقًا، لتشمل الجسيمات ذات الكتلة التي لا تخضع للنسبية، والموجودة تحت تأثير قوة مشتقة من جهد $V(r)$ ، بحيث تكون طاقتها الميكانيكية الكلية - وفقًا للفيزياء الكلاسيكية - كما يلي:

$$(2.2) \quad E = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

كان نجاح المعادلة، المستنبطة من هذا التوسيع باستخدام مبدأ المطابقة (correspondance)، فورًا فيما يخص حساب مستويات الطاقة الكمية للإلكترون داخل ذرة الهيدروجين، إذ مكن من تفسير خطوط الانبعاث الطيفية للهيدروجين، مثل سلاسل لايمان (Lyman)، وبالمر (Balmer)، وبراكيت (Brackett)، وباشن (Paschen)، وغيرها [18].

II.1.3 المنهج التاريخي:

بمجرد أن تم إرساء التوازي بين البصريات والميكانيك الهاملتونية، ظهرت معادلة الموجة في وسط ذي معامل انكسار n وتردد زاوي ثابت ω [1].

$$(3.2) \quad (\Delta + \frac{n^2\omega^2}{c^2})\psi(\vec{r}) = 0$$

نحصل على معادلة هلمهولتز كما يلي:

$$(4.2) \quad \Delta + \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)\psi(\vec{r}) = 0$$

$$(5.2) \quad k = \frac{n^2 \omega^2}{c^2}; \lambda = \frac{2\pi}{k} \text{ كما أن}$$

الطاقة الحركية لجسيم غير نسبي:

$$(6.2) \quad \frac{1}{2}mv^2 = E - V(\vec{r})$$

ومن هنا معادلة شرودنغر المستقرة:

$$(7.2) \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + V\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

بعض النماذج البسيطة يمكن حلها تحليليًا.

✓ جسيم حر (جهد معدوم)

✓ مذبذب توافقي (جهد تربيعي)

✓ جسيم يتحرك على حلقة

✓ جسيم في بئر جهدي مستطيل

✓ جسيم في موجّه موجي حلقي

✓ جسيم في جهد ذو تناظر كروي

✓ جسيم في شبكة أحادية البعد (جهد دوري)

II.1.4 معادلة شرودنغر لجسيمين في حالة تفاعل (جهد مركزي):

عند اعتبار مسألة جسيمين لهما كتل m_1 و m_2 يتفاعلان فيما بينهما بواسطة جهد V ، إذا كان هذا الجهد يعتمد فقط على

المسافة r بين الجسيمين، فإن V يُسمى جهدًا مركزيًا.

النتيجة:

الجهد المركزي هو تلقائيًا جهد ذو تناظر كروي، ومن الناحية الرياضية تُستخدم في هذه الحالة الإحداثيات الكروية.

يُعدّ مشكل التفاعل بين جسيمين في الفيزياء من المسائل الأساسية. وتعتمد صعوبة حل هذا المشكل على طبيعة التفاعل (أي

على الشكل الرياضي لهذا التفاعل.

جسمان في حالة تفاعل

نفرض وجود جسيمان يتفاعلان فيما بينهما بواسطة **جهد مركزي** أي جهد لا يعتمد إلا على المسافة بين الجسيمي.

الهاملتوني H للنظام (أي للجسيمين) هو:

$$(8.2) \quad H = T + V$$

$$(9.2) \quad H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(r)$$

معادلة شرودنغر:

$$(10.2) \quad H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

لذا يجب أن نتخيل طريقة أخرى لتحويل هذه المعادلة.

$$(11.2) \quad \begin{pmatrix} m_1 \rightarrow \vec{r}_1 \\ m_2 \rightarrow \vec{r}_2 \end{pmatrix}$$

إلى النظام.

$$(12.2) \quad \begin{pmatrix} M = m_1 + m_2 \rightarrow \vec{R} \\ m \rightarrow \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \end{pmatrix}$$

لذا، تحويل المتغيرات.

$$(13.2) \quad \vec{R} = \begin{pmatrix} X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \\ Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} \\ Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \end{pmatrix}$$

On a Δ_1 et Δ_2 بـ \vec{r} et \vec{R}

$$(14.2) \quad \Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$(15.2) \quad \Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$$

إذا، الهاميلتوني للنظام هو:

$$(16.2) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} + V(\vec{r})$$

M: الكتلة الكلية ممثلة بـ \vec{R}

m: الكتلة المختزلة ممثلة بـ \vec{r}

حركة الجسيمين الرباعين مستقلة

$$(17.2) \quad \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \Psi(\vec{R})$$

La solution

$$(18.2) \quad H_R \Psi_1(R) = E_R \Psi_1(R)$$

$$(19.2) \quad \Psi_1(R) = A e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

(mouvement de particule libre)

عن حركة جسيم خيالي ذي كتلة m موضوع في جهد V(r)

سوف ننتقل من الإحداثيات الكارتيزية (x,y,z) إلى الإحداثيات القطبية الكروية (r,θ,φ) وذلك لأن الجهد مركزي، أي ذو تناظر كروي.

$$(20.2) \quad H = H(r) + H(\theta, \varphi)$$

حيث $\Psi(r, \theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) R(r)$ التوافقيات الكروية

$$(21.2) \quad \Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2}$$

مما يعطي

$$(22.2) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = E R(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

لدينا

$$(23.2) \quad \hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

لم يعد المؤثر H يؤثر الآن إلا على R(r).

$$(24.2) \quad \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR_\ell(r)}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_\ell(r) = 0$$

نستخدم تحويلاً آخر، مما يؤدي إلى معادلة شعاعية للحركة النسبية.

$$(25.2) \quad R_\ell(r) = \frac{U_\ell(r)}{r}$$

$$(26.2) \quad U_\ell''(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] U_\ell'(r) = 0$$

الحل الأول: حل منتظم

$$r^{\ell+1}$$

الحل الثاني: حل غير منتظم

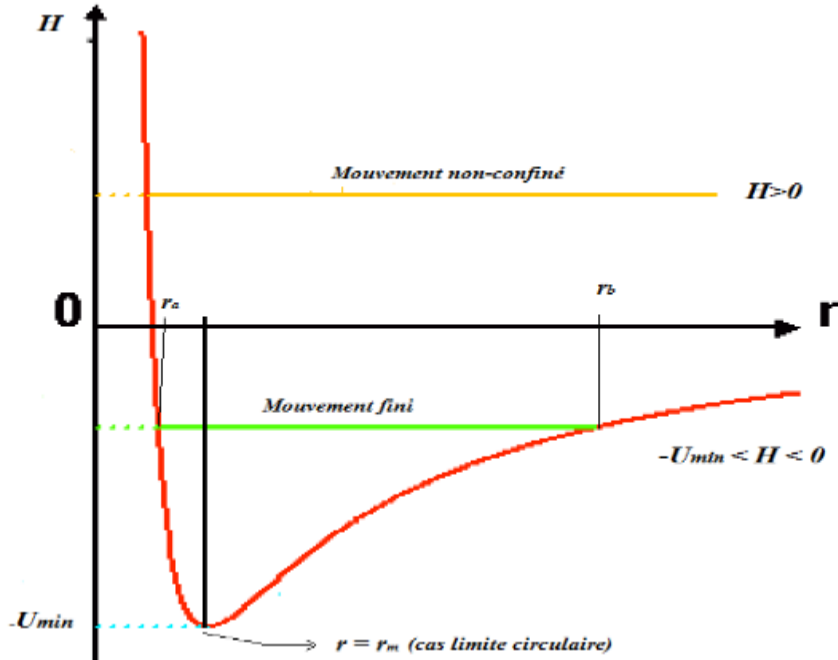
$$r^{-\ell}$$

لذا، نحتفظ بالحل المنتظم.

عند النقطة الأصلية

$$(27.2) \quad U_\ell(r) = r^{\ell+1}$$

$$(28.2) \quad E < 0 \quad U_\ell(r) \approx e^{-\gamma r} \quad \text{si} \quad E > 0 \quad U_\ell(r) \approx Ae^{ikr} + Be^{-ikr} \quad \text{عند اللانهاية إذا كانت}$$



الوثيقة 11: منحى الحركة الخيالية داخل جهد مركزي.

II.1.5. التقريبات المختلفة لمسائل الأجسام N :

يتكوّن النظام البلوري من مجموعة من الجسيمات: النوى والإلكترونات.

من حيث المبدأ، فإن معادلة شرودنغر تشمل N جسيماً [19].

$$(29.2) \quad H\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$$

يمكن صياغة المشكلة العامة في شكل معادلة حركة تشمل جميع الجسيمات الموجودة في البلورة.

الهاملتوني الدقيق للبلورة، الناتج عن وجود القوى الكهروستاتيكية للتفاعل - سواء كانت قوى تنافر أو تجاذب بحسب شحنة

الجسيمات (أيونات، إلكترونات) - يُعطى بالعلاقة التالية:

$$(30.2) H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^P \frac{\nabla_j^2}{M_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^P \sum_{j>i}^P \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

في نظام الوحدات الذرية: $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ (31.2)

$$(32.2) \quad H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^P \frac{\nabla_j^2}{M_j} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^P \sum_{j>i}^P \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$ - الطاقة الحركية للإلكترونات

$-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^P \frac{\nabla_j^2}{M_j}$ - الطاقة الحركية للنوى

$-\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$ - الطاقات الكولومبية e-N

$-\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ - الطاقة الكولومبية بين الإلكترونات e-e

$-\sum_{i=1}^P \sum_{j>i}^P \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ - الطاقة الكولومبية بين النوى N-N

II.1.6. التقريب الأديباتي لبورن-أوبنهايمر

يُسهّل تقريب بورن وأوبنهايمر حل معادلة شرودنغر، وذلك بافتراض أن حركة الإلكترونات يمكن فصلها عن حركة النوى.

كتلة أي نواة تفوق بكثير كتلة الإلكترون (فمثلاً، بروتون الهيدروجين H^+ أثقل من الإلكترون بحوالي 1800 مرة، أما نواة نموذجية

مثل نواة الكربون، فإن نسبة الكتلة تتجاوز $10^4 \times 10^4$ مرة.

لهذا السبب، يمكن إهمال حركة النوى مقارنةً بحركة الإلكترونات، أي أن النوى تُعتبر ثابتة، وبالتالي يتم إهمال الطاقة الحركية

للنوى، وتُعامل الطاقة الكامنة الناتجة عن التناثر بين النوى كثابت يمكن اختياره كنقطة أصل جديدة لمستويات الطاقة

$$(33.2) \quad \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \Psi_N(\{\vec{R}\}) \cdot \Psi_e(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \quad [20]$$

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN})\Psi_e(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = E_e \Psi_e(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$$

$$(T_N + V_{NN} + E_e(\{\vec{R}\}))\Psi_N(\{\vec{R}\}) = E_N \Psi_N(\{\vec{R}\})$$

II.1.7. تقريب هارترى :

تقوم الفكرة على فرضية الإلكترون الحر، والتي تفترض أن الإلكترونات تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض داخل حقل جهدي متوسط [21].

$$(34.2) \quad V_H(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \int \Phi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Phi_j(\vec{r}') \quad \text{بحيث}$$

$$(35.2) \quad \Psi_e(\{\vec{r}\}) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r}_i)$$

$$(36.2) \quad [-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_H(\vec{r}_i) + V_{ext}(\vec{r}_i)]\Phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}_i)$$

$V_{ext}(\vec{r}_i)$ الجهد الكهربائي الساكن

II.1.8. تقريب هارترى-فوك :

تقريب هارترى يُخالف مبدأ باولي للاستبعاد (المبدأ المضاد للتناظر)، ولذلك لم يكن نظام هارترى مقبولاً من الناحية الفيزيائية، حيث يجب على الإلكترونات أن تطيع هذا المبدأ، أي أن تتبادل إلكترونين في دالة الموجة يجب أن يؤدي إلى ظهور إشارة سالبة [22].

$$(37.2) \quad \Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$$

في عام 1930، قام فوك باستبدال دوال الموجة الخاصة بهارترى بمحدد سلاتر الذي يأخذ في الاعتبار عدم تمييز

الإلكترونات، حيث تكون دالة الموجة مضادة التماثل (antisymétrique).

يتيح هذا المبدأ التعبير عن دوال الموجة متعددة الإلكترونات على شكل تراكيب خطية من محددات سلاتر، أي أن المحدد يشمل دوال الموجة لأحادي الإلكترون كتركيب خطية لجميع دوال هارترى.

يُكتب محدد سلاتر كما يلي:

$$(38.2) \quad \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1^\uparrow(\vec{r}_1)\Phi_1^\downarrow(\vec{r}_1)\Phi_2^\uparrow(\vec{r}_1)\Phi_2^\downarrow(\vec{r}_1) & \dots & \Phi_{N/2}^\uparrow(\vec{r}_1)\Phi_{N/2}^\downarrow(\vec{r}_1) \\ \Phi_1^\uparrow(\vec{r}_2)\Phi_1^\downarrow(\vec{r}_2)\Phi_2^\uparrow(\vec{r}_2)\Phi_2^\downarrow(\vec{r}_2) & \dots & \Phi_{N/2}^\uparrow(\vec{r}_2)\Phi_{N/2}^\downarrow(\vec{r}_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1^\uparrow(\vec{r}_{N/2})\Phi_1^\downarrow(\vec{r}_{N/2}) & \dots & \Phi_{N/2}^\uparrow(\vec{r}_{N/2})\Phi_{N/2}^\downarrow(\vec{r}_{N/2}) \end{vmatrix}$$

$$(39.2) \quad E_{HF} = \langle \Psi_e(\{r_i\}) | H | \Psi_e(\{r_i\}) \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) H \Psi dr$$

1.11.9. نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) :

تُعد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) منهجاً مختلفاً عن منهج هارترى-فوك. فهي نظرية تستخدم الكثافة الإلكترونية كدالة أساسية بدلاً من دالة الموجة، على عكس التقريبات الأخرى مثل هارترى وهاترى-فوك.

تكمن الفكرة في اعتبار طاقة الحالة الأرضية كدالة وظيفية للكثافة الإلكترونية.

وتستند هذه النظرية إلى مبدئين أساسيين قدمهما هوهينبرغ وكوهن [23].

المبرهنة 1: مبرهنة الوجود

جميع المتغيرات القابلة للرصد الجزئي يمكن استنتاجها من معرفة الكثافة الإلكترونية التي تحدد بشكل فريد الهاميلتوني للنظام.

المبرهنة 2: مبدأ التذبذب

بالنسبة لجهد ثابت، تكون كثافة الإلكترونات في الحالة الأرضية هي التي تقلل الطاقة الكلية للنظام.

$$(40.2) \quad \left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = 0$$

طاقة الحالة الأساسية

$$(41.2) \quad E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})]$$

$$T_e[\rho(\vec{r})] + \underbrace{\int V_{ee}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}}_{F_{HK}[\rho(\vec{r})]}$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$: وكوهن لهوهينبرغ الشاملة الوظيفية الدالة

1.11.10. معادلات كوهن وشام:

قام كوهن وشام بتطوير مقاربة (مرتكزة على نظرية الكثافة (DFT)) لاحظا من خلالها أن الكثافة الإلكترونية يمكن اعتبارها مجموع كثافات جسيمات مستقلة.

وقد بيّنا أن الكثافة الدقيقة تُعطى من خلال الحل الذاتي الاتساق لمعادلات شرودنغر الخاصة بجسيم واحد.

وتُعطى معادلات كوهن ks كما يلي [24]:

$$(42.2) \quad \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

بالنسبة للنظام المساعد، تُعطى الطاقة الكلية بالعلاقة:

$$(43.2) \quad T_s[\rho(\vec{r})] = T_s[\{\phi_i(\vec{r})\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int V_s(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$(44.2) \quad \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \rightarrow \frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_s(\vec{r}) - \mu = 0$$

بالنسبة للنظام الحقيقي

$$(45.2) \quad E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{Ext}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

$J[\rho(\vec{r})]$ هي طاقة التنافر الكهروستاتيكي الكولومبي، المعطاة بدلالة جهد هارترتي $V_H(\vec{r})$ كما يلي:

$$(46.2) \quad J[\rho(\vec{r})] = \int V_H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

المعادلات الأحادية الإلكترون لكوهن وشام

$$(47.2) \quad \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r})$$

11.1.II. الدالة الوظيفية للتبادل والارتباط

الغموض الوحيد في مقارنة كوهن وشام (KS) يكمن في مصطلح التبادل-الارتباط. فالتعقيد الشكلي لهذا الأخير يجعل حل معادلات

كوهن وشام صعبًا. ومع ذلك، يمكن إخضاع هذه الدالة الوظيفية لتقريبات محلية أو شبه محلية للكثافة. وهكذا، من أجل حل

معادلات كوهن وشام، تم اقتراح عدة دوال وظيفية للتبادل-الارتباط [25].

التأثيرات الناتجة عن التفاعلات بين الإلكترونات تنقسم إلى ثلاث فئات:

تأثير التبادل، ويُطلق عليه أيضًا "ارتباط فيرمي"، وينتج عن التماثل العكسي للدالة الموجية الكاملة بالنسبة لتبادل

إحداثيات الإلكترونات. ويُعتبر عن حقيقة أن إلكترونين لهما نفس الاتجاه المغزلي (spin) لا يمكن أن يتواجدوا في نفس المكان في

الوقت ذاته. وهو مرتبط مباشرة بمبدأ باولي، وهذا التأثير لا يعتمد على شحنة الإلكترون. تقريبية هارترتي-فوك تأخذ هذا التأثير

بعين الاعتبار بشكل طبيعي بسبب التماثل العكسي لمحدد سلايتر الذي يمثل الدالة الموجية Φ .

الارتباط الكولومبي، ويُقصد به الارتباط بين الحركات الإلكترونية الناتجة عن التنافر الكولومبي بين الإلكترونات المعبر عنه بـ $\frac{1}{|r-r'|}$ على عكس تأثير التبادل، فإن هذا التأثير يعود إلى شحنة الإلكترون، لكنه مستقل عن الدوران المغزلي. هذا التأثير يتم إهماله في نظرية هارترلي-فوك.

التأثير الثالث ناتج عن كون الدوال الموجية للإلكترونات تُصاغ من حيث جسيمات مستقلة. ويتعلق الأمر بتصحيح "التفاعل الذاتي" (self-interaction) الذي ينبغي أن يؤدي إلى عدِّ صحيح لعدد أزواج الإلكترونات.

12.1.II. تقريب الكثافة المحلية (LDA) :

يعتمد تقريب الكثافة المحلية (Local Density Approximation - LDA) على الفرضية التي تقول إن مصطلحات التبادل-الارتباط تعتمد فقط على القيمة المحلية لـ $\rho(r \rightarrow)$ ؛ أي أنه يُعامل النظام غير المتجانس [26] كما لو كان متجانسًا محليًا. وتُعبّر طاقة التبادل-الارتباط في هذه الحالة على النحو التالي:

$$(48.2) \quad E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r ; \quad \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$$

ε_{xc} تُمثّل طاقة التبادل-الارتباط لغاز إلكتروني منظم

بالنسبة للأنظمة المغناطيسية: تقريب الكثافة المحلية للدوران المغزلي (LSDA)

$$(49.2) \quad E_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] d^3r$$

13.1.II. تقريب التدرج المعمم (GGA) :

تقريب التدرج المعمم (GGA - Generalized Gradient Approximations) هو تحسين لتقريب LDA في معالجة طاقة

التبادل والارتباط، حيث يجعلها تعتمد ليس فقط على الكثافة الإلكترونية، بل أيضًا على [27]:

$$|\nabla\rho(r)|$$

$$(50.2) \quad E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\rho(\vec{r})$$

الجزء الثاني:

**مدخل إلى وبرنامج BIOVIA ووحدة
DMOL³**

1.2.II. مدخل إلى برنامج BIOVIA ووحدة DMOL3:

يُعد Materials Studio مجموعة من البرمجيات الخاصة بالتمذجة والمحاكاة، تُستخدم في مجال علوم المواد. تم تطويره من قبل شركة Dassault Systèmes BIOVIA تم تصميم Materials Studio لمساعدة العلماء والمهندسين على التنبؤ وفهم خصائص المواد على المستوى الذري والجزيئي. تقدم حزمة البرامج مجموعة واسعة من الأدوات والوظائف لإجراء محاكاة الديناميكا الجزيئية، وحسابات البنية الإلكترونية، ودراسات الخصائص الميكانيكية، وتنبؤات الخصائص الديناميكية الحرارية، ونماذج الأسطح والواجهات، وكذلك محاكاة التفاعلات الكيميائية [28].

من خلال استخدام **Materials Studio** ، يمكن للباحثين دراسة وتحسين مجموعة متنوعة من المواد مثل البوليمرات، والسبائك المعدنية، والمواد النانوية، والبلورات، والمحفزات، والأسطح. يمكن أن تساعد نتائج المحاكاة في تطوير مواد جديدة، وفهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية، وتصميم مواد أكثر كفاءة في مجالات مختلفة مثل الطاقة، والإلكترونيات، والكيمياء، والفضاء، وغيرها.

2.2.II وحدات Materials Studio :

يقدم Materials Studio العديد من الوحدات البرمجية التي تغطي الجوانب المختلفة من نمذجة ومحاكاة المواد. فيما يلي بعض الوحدات الأكثر استخداماً في حزمة (Materials Visualizer) Materials Studio: (Forcite ، DMol3 ، CASTEP ، Amorphous Materials ... الخ).

توفر هذه الوحدات، بالإضافة إلى وحدات أخرى متاحة في Materials Studio ، مجموعة من الأدوات والقدرات للنمذجة ومحاكاة المواد، مما يتيح للعلماء والمهندسين استكشاف وفهم خصائص المواد على المستوى الذري والجزيئي. في هذا العمل، سيتم التركيز فقط على كود DMol3 ، والذي سيتم شرحه في الجزء التالي (تعريف الكود، ما هي مجالات تطبيقه؟ كيف يتم تنفيذ النمذجة الجزيئية؟ وما هي مزاياها؟) [29].

2.II.3 كود DMol3 :

أ. تعريف الكود :

DMol3 هو وحدة محاكاة متوفرة في برنامج Materials Studio. إنه حزمة حسابية تعتمد على طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لدراسة الخصائص الإلكترونية والبنية للجزيئات والأسطح والعناقد.

يُستخدم DMol3 لإجراء حسابات DFT عالية الدقة على الأنظمة الجزيئية والمواد على المستوى الذري. يستخدم نهجًا يعتمد على الدوال المتموضعة لوصف التفاعلات الإلكترونية، مما يسمح بالحصول على نتائج دقيقة للأنظمة المعقدة.

ب. التطبيقات:

يجد DMol3 تطبيقات في مجموعة متنوعة من المجالات في الكيمياء وكيمياء المواد وعلوم الأسطح. فيما يلي بعض مجالات تطبيق DMol3:

- **الكيمياء العضوية:** يُستخدم DMol3 لدراسة الخصائص الإلكترونية، والهندسة الجزيئية، والتفاعلات الكيميائية، وآليات التفاعل للمركبات العضوية. يمكن أن يشمل ذلك دراسة تفاعلات التحفيز، وإعادة ترتيب الجزيئات، وكيمياء التناسق، إلخ.
- **التحفيز:** يُستخدم DMol3 لدراسة آليات التفاعل والخصائص التحفيزية للمواد المحفزة. يسمح بتحليل المواقع الفعالة، وطاقات الروابط، وحواجز التنشيط، وتحسين المحفزات لتفاعلات محددة.
- **المواد غير العضوية:** يُستخدم لدراسة الخصائص الإلكترونية والبنوية للمواد غير العضوية مثل الأكاسيد، والكبريتيدات، والهاليدات، والمعادن الانتقالية، إلخ. يشمل ذلك تحليل نطاقات الطاقة، والخصائص المغناطيسية، وخصائص النقل، إلخ.
- **علم الأسطح:** يُستخدم على نطاق واسع لدراسة خصائص الأسطح والواجهات. يشمل ذلك دراسة طاقات السطح، وهياكل السطح، والتفاعلات الكيميائية على السطح، وامتصاص الجزيئات، وخصائص البلل، إلخ.
- **المواد النانوية:** يُستخدم لدراسة الخصائص الإلكترونية والبنوية والتفاعلية للمواد النانوية مثل النانوبلورات، والأنابيب النانوية، والجسيمات النانوية، إلخ. يسمح بتحليل تأثير الحجم، وتفاعلات السطح-الحجم، وتحولات الطور، إلخ.
- **كيمياء المواد:** يُستخدم لتصميم ودراسة مواد جديدة، مثل مواد البطاريات، والمواد لأجهزة الاستشعار، والمواد المغناطيسية، ومواد الخلايا الشمسية، ومواد تخزين الهيدروجين، إلخ.

هذه الأمثلة لا تمثل سوى جزء صغير من مجالات تطبيق DMol3، إذ أن قدرته على تقديم معلومات تفصيلية حول الخصائص الإلكترونية، والهياكل الجزيئية، والأسطح، والواجهات، يجعله أداة ثمينة للبحث في الكيمياء وعلوم المواد.

ج. كيف يقوم DMol3 بالتمذجة الجزيئية:

يُجري DMol3 النمذجة الجزيئية باستخدام طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لوصف التفاعلات الإلكترونية داخل الأنظمة

الجزيئية [16] فيما يلي المراحل العامة للنمذجة الجزيئية باستخدام DMol3:

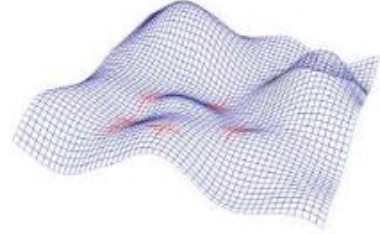
- **تحديد البنية الجزيئية** : يجب توفير البنية الجزيئية للنظام الذي ترغب في نمذجته، بما في ذلك المواقع الذرية، أنواع الذرات، والروابط الكيميائية.
 - **تجزئة الفضاء المتبادل** : يستخدم DMol3 شبكة متقطعة في الفضاء المتبادل لحل معادلات DFT. يعتمد حجم الشبكة على الدقة المطلوبة وتفاصيل النظام الجزيئي.
 - **حساب الطاقات الإلكترونية** : يحل DMol3 معادلات Kohn-Sham DFT للحصول على دوال الموجة الإلكترونية والطاقة المرتبطة بالنظام الجزيئي، مما يتطلب حل مجموعة من معادلات الموجة للإلكترونات.
 - **التحسين الهندسي** : يمكن لـ DMol3 إجراء تحسين هندسي لإيجاد التكوين الأكثر استقرارًا للبنية الجزيئية، وذلك بتعديل المواقع الذرية حتى يتم الوصول إلى أدنى طاقة للنظام.
 - **حساب الخصائص الجزيئية** : بمجرد الحصول على الطاقات الإلكترونية والهندسة المثلى، يمكن حساب خصائص جزيئية مثل طاقات الروابط، اللحظات الثنائية القطب، الترددات الاهتزازية، الأطياف تحت الحمراء، أطياف الرنين المغناطيسي النووي (NMR) ، إلخ.
 - **تحليل النتائج** : يقدم DMol3 أدوات تحليل لفحص نتائج المحاكاة، مثل تصور البنية الجزيئية، تحليل الأطياف، تحديد أنماط الاهتزاز، تفسير الخصائص الإلكترونية، إلخ.
- من المهم ملاحظة أن DMol3 يستخدم تقريبًا ونماذج لتمثيل التفاعلات الإلكترونية، وقد تتطلب النتائج تحققًا تجريبيًا أو مقارنة مع طرق حسابية أخرى.
- تتيح النمذجة الجزيئية باستخدام DMol3 دراسة الخصائص الإلكترونية، والاهتزازية، والبنية الجزيئية، والتنبؤ بخصائصها، والحصول على معلومات مفصلة حول بنية وسلوك الأنظمة الجزيئية [30].

الفصل الثالث : النتائج والتحليل

1.III - التهيئة الجزيء في الفضاء (Geometry Optimization) :

- إن هندسة الجزيء في الفضاء (تموضعه) عند درجة حرارة صفر مطلق هي المسؤولة عن وجود الجزيء في أدنى مستوى طاقي له وهذا طبقا لتقريب (Born - oppenheimer)
- وفي أغلب الحالات تبحث أين التدرج معدوم (gradient) (أي التدرج هو أكثر حدة في إتجاه الصعود) ولكن ليس كل هذه النقاط هي الحد الأدنى.
- إن الحساب المتبع لتحديد الإحداثيات التي يكون فيها للجزيء أدنى قيمة للطاقة تعرف بالتهيئة في الفضاء : (Geometry Optimization) . وتعتبر كخطوة أولية في إجراء الحسابات [31].

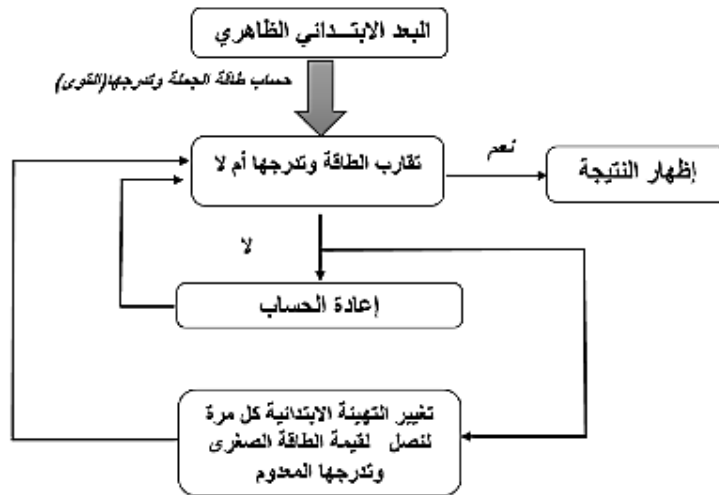
$$(1.3) (\nabla E)_i = \frac{\partial E}{\partial x_i}$$



إذا كان التدرج معدوم و :

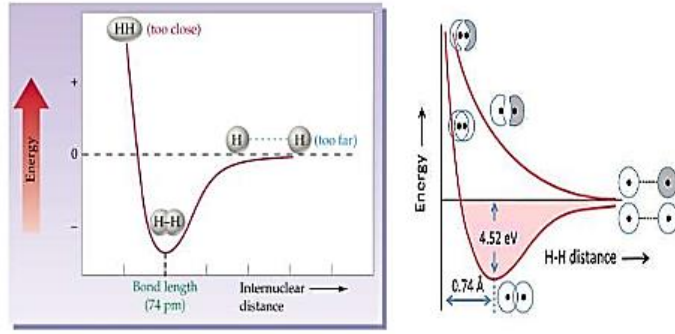
كل القيم الذاتية ل : H موجبة فإن الطاقة أصغرية

كل القيم الذاتية ل : H سالبة فإن الطاقة أعظمية.

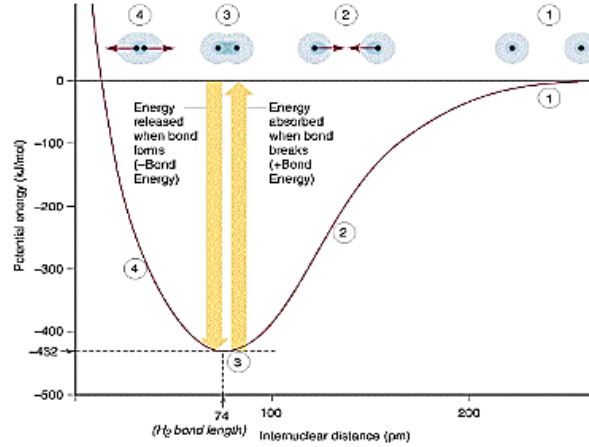


الوثيقة 12 : مخطط يوضح كيف يقوم DMOL3 بعملية التهيئة.

وأبسط حالة لعملية التهيئة هي في حالة ذرتي هيدروجين حيث أنه في هذه العملية يتم تقريب الذرتين أو إبعادهما من بعضهما وحساب الطاقة والقوى في كل حالة.



الوثيقة 13 : تغيرات الطاقة الكلية بدلالة البعد بين الذرتين.

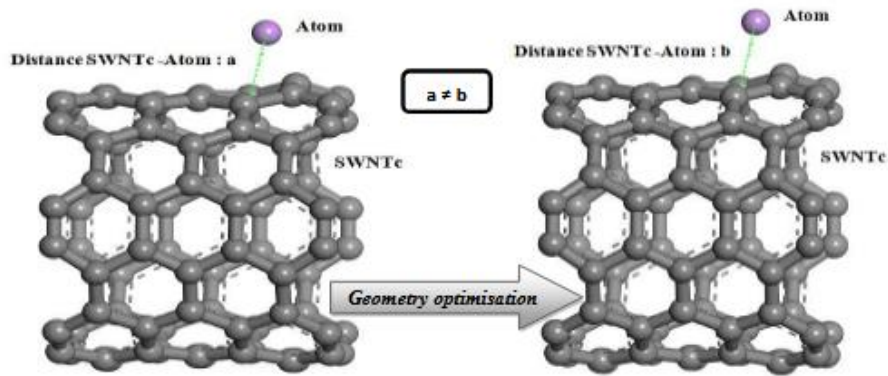


الوثيقة 14 : طاقة الربط بدلالة البعد الذري.

وهي تمثل التهيئة في أبسط حالتها لكن في التهيئة بين ذرة ومركب يتكون من ذرات متعددة كما في حالتنا: (Atom_SWNTc)

فإن : DMOL3 يستخدم نظرية : (Broydon-Fletcher-Goldfarb-Shanno) (BFGS) وهي طريقة تسمح بحل

مشكلة التهيئة الغير الخطية دون أي قيود (أي جملة)



الوثيقة 15: التهيئة بين ذرة و مركب يتكون من ذرات متعددة كما في حالتنا : Atom-SWNTc

2.III. طريقة العمل:

لقد قمنا بحساب الطاقات وذلك بإستعمال برنامج : (Materials studi) (وحدة³ DMOL) السابقة الذكر حيث أن الحسابات

تعتمد على : نظرية الكثافة الدالية DFT حيث إختارنا كتقريب وظيفي : تقريب الانحدار المعمم (Approximation)

(Local Density Approximation) (Generalized gradient : GGA) لأنه يعتبر أكثر دقة من : تقريب الكثافة المحلية

LDA

من أجل أي حساب بواسطة برنامج يعتمد على نظرية كثافة الدوال يجب أن تضبط قيم كل من E_{cut} (ev) الطاقة الحركية للقطع

وكذا عدد نقاط الشبكة K واختيار تقريب المناسب من أجل ذلك اخترنا في عملنا ولكل الذرات تقريب الانحدار المعمم -GGA

PBE كتقريب وظيفي ومن أجل التهيئة اخترنا قيمة الارتياح المطلق للحساب الطاقة: (10^{-4} Ha) وكأكثر قيمة للقوة بين الذرات :

$2 \times 10^{-4} \text{ Ha/Atome}$ وأكبر قيمة لتغيير الموضع الذرات المراد إدمصاصها 0.05 \AA^0 وعدد مرات محاولة التهيئة 150 قبل

حدوث التقارب كل هذه الحسابات تتطلب حاسوب فائق يحتوي على خصائص جد كبيرة لكل من (RAM. Processeur). كما

أنا في حساب الخصائص الإلكترونية قمنا بضبط الإعدادات عند: كثافة دالة الحالة DOS والكثافة الإلكترونية (Electronic Density

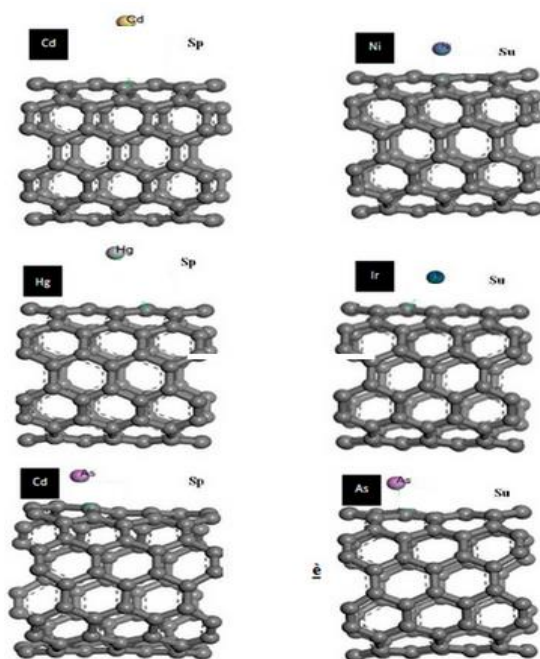
(Orbitals) وتحليل الكثافة العددية لميليكان (Population Analyse of Millikan)

: حيث يسمح لنا بحساب كلا من :

HOMO (Energy of Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO (Energy of Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

هاتين القيمتين تمكننا من حساب طاقة الفجوة: $E_{Gap} = E_{Homo} - E_{Lumo}$ (2.3)



الوثيقة 16: التمثيل ثلاثي البعد لبعيد التهيئة لذرات العناصر : As, Ir, Ni, Cd مع SWNTc .

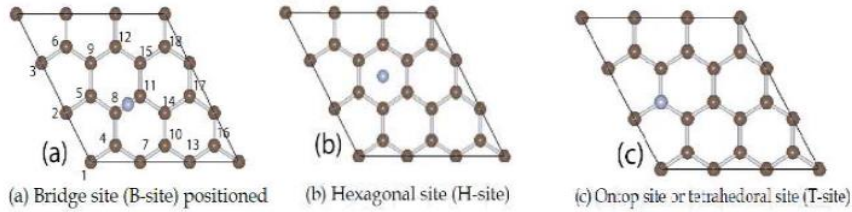
3.III. نتائج التهيئة وطاقات الإدمصااص:

لقد قمنا بحساب طاقة الإدمصااص لذرات 5 عناصر ثقيلة والممثلة في (الوثيقة17) حيث أنه من خلال عملية التهيئة إستتجنا الموضع في : SWNTc الذي يحدث على مستواه الإدمصااص المطلق (في حالة حدوثه والموافق للموضع الأكثر إستقرار) وهذا الموضع خاص بكل عنصر (الجدول 7) حيث أنه قمنا بحساب قيم طاقة الإدمصااص لهذه الذرات في حالة وجود حقل مغناطيسي خارجي:

(Spin polarized) : وفي حالة عدم وجوده (Spin unpolarise)

الوثيقة17 : الجدول الدوري للعناصر موضح عليه العناصر المدروسة .

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



الوثيقة18: المواقع الثلاثة المحتملة التي يحدث على مستواها الإدمصااص

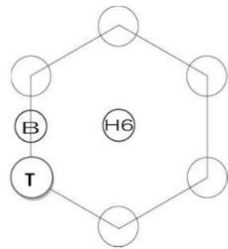
حيث أنه:

(B-site) : موقع الذرة المدمصة فوق الجسر الواصل بين ذرتي الكربون (C-C) : ويعتبر الموقع الأكثر استقرار بالنسبة للمعادن.

(H-site) : موقع الذرة المدمصة فوق مركز السداسي للكربون ويعتبر الموقع الأكثر استقرار بالنسبة للعناصر الانتقالية.

(T-site) : موقع الذرة المدمصة فوق ذرة من ذرات كربون الشبكة ويعتبر الموقع الأكثر استقرار بالنسبة للهالوجينات. أي عدد

تكافؤها واحد [32].



الوثيقة19: المواقع المحتملة الإدمصااص في SWNTc:

تعتبر قيمة طاقة الإدمصاص أهم قيمة تمكننا من إستنتاج إمكانية تثبيت العناصر الثقيلة لكي يتخلص منها جسم الكائن الحي ومن أجل محاكاة الإدمصاص اخترنا بعض العناصر كمثال عن كل عائلة في جدول الدوري والعناصر التي اخترناها مدونة في الوثيقة 17 ومن أجل حساب طاقة الإدمصاص وقبل إجراء أي حساب بمحاكاة التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية يجب تهيئة الجملة المدروسة وذلك بضبط الأبعاد بين الذرات التي تكافئ أكبر قيمة للقوة.

5.III تحليل قيم بعد التهيئة (الربط):

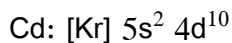
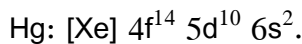
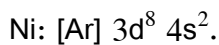
لقد حصلنا على قيمة بعد الربط بين الذرة المضافة و SWNTc كبيرة نوعا ما وهذا في حالة Hg و Cd في (في حدود 4ev) وبما أن بعد التهيئة كبير مقارنة مع مجموع نصف القطر للذرة: (Hg أو Cd) و نصف قطر ذرة الكربون لـ $(r_{Atom} + r_{carbon} > r_{optim})$ SWNTc +: (عدم حدوث تداخل) فإنه يمكن استنتاج أن الإدمصاص فيزيائي physisorption (حالة بعد الربط كبير r_{optim}). في حين أنه عندما تكون الذرة المضافة (Ir أو As أو Ni) فإن بعد الربط صغير في حدود (2ev) وبما أن بعد التهيئة صغير مقارنة مع مجموع نصف القطر للذرة: (Ir أو As أو Ni) و نصف قطر ذرة الكربون لـ : SWNTc $(r_{Atom} + r_{carbon} > r_{optim})$ (حدوث تداخل) يمكن استنتاج أن ميزة الإدمصاص هي : إدمصاص كيميائي chemisorption ومن هنا يمكن إستنتاج أن نوع الإدمصاص الفيزيائي أو الكيميائي يمكن أن يناقش (يستنتج) إنطلاقا من قيم بعد الربط أي أن نزعة الاستقرار تناقش من طاقة الإدمصاص وأيضا بعد الإدمصاص (مسافة).

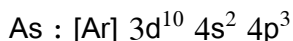
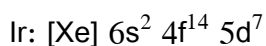
استنتاج 1:

إن بعد الإدمصاص بين SWNTc و الذرة المضافة يظهر لنا هل الإدمصاص فيزيائي أو كيميائي فإذا كان البعد كبير (r_{optim}) فهو فيزيائي وإذا كان صغيرا فهو كيميائي (r_{optim}) مقارنة مع $(r_{Atom} + r_{carbon})$.

6.III تحليل طاقات الإدمصاص:

من خلال نتائج الجدول السابق فإن قيم طاقات الإدمصاص: $(E_{Adsorption} < 0)$ بالنسبة لجميع العناصر المدروسة أي أن هناك ربط بين الماز : SWNTc والمتمتر (ذرة العنصر) أي حدوث إدمصاص وتختلف قيم هذه الطاقات من عنصر الأخر. حيث أن التشكيلات الالكترونية المرفقة لكل عنصر هي كالتالي:





نلاحظ من قيم الجدول السابق أن قيم طاقات الإدمصاص العناصر المجموعة : (p) أي اللامعادن هي كبيرة جدا مقارنة بعناصر المجموعة : (d) حيث أنه بالنسبة للعناصر الانتقالية (d) لدينا طاقة الإدمصاص لكل من : Hg و Cd متقاربة حوالي 1.7ev ويفسر ذلك بأنهما ينتميان إلى نفس العمود : (II_B) (أي لهما نفس الخصائص) في حين نلاحظ أن طاقة الإدمصاص لكل من : Ni و Ir متقاربة كذلك حوالي 3.2 ev لأنهما ينتميان لنفس العمود : (III_B) (أي لهما نفس الخصائص) والملاحظ أن طاقة الإدمصاص لكن من As و Hg صغيرة مقارنة بكل من Ni و Ir رغم أنهم من نفس المجموعة d ويفسر ذلك بتشبع المحطة : للمدار الأخير (التكافؤ) لكل من Hg و Cd على عكس Ni و Ir (التشكيلة الإلكترونية) أما بالنسبة لطاقة الإدمصاص ل: As الذي ينتمي للمجموعة : (p) كانت الأكبر 12.4ev(اللامعادن)

من المعلوم أن القيمة المطلقة لطاقة الإدمصاص الكيميائي هي أكبر من: 100 kj/mol في حين أن الإدمصاص الفيزيائي هو

أقل من هذا المجال وبتحويل القيم السابقة لطاقات الإدمصاص نجد أن Hg او Cd قيمتي طاقتيهما :

(177.28 و 151.67 kj/mol) على التوالي وهي تقترب من المجال طاقة الإدمصاص الفيزيائي في حين أن ذرتي Ni و Ir

قيمتي طاقتيهما: 306.61 و 310.56 kj/mol على التوالي وهي تنتمي لمجال الطاقة الخاص بالإدمصاص الكيميائي أما

بالنسبة لذرة As فهي قيمة جد كبيرة : 1197.58kj/mol وهي أيضا تنتمي لمجال الطاقة الخاص بالإدمصاص الكيميائي أي

أن Hg : و Cd يحدث لها إدمصاص فيزيائي أما Ni , Ir , As يحدث لها إدمصاص كيميائي [33].

الجدول 9 : الجدول الدوري للعناصر موضح عليه مواضع الإدمصاص و طاقة الإدمصاص لها على سطح الجرافين

H																	He
1.9																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.4	0.1											1.8	3.4	4.6	4.8	2.9	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.7	0.0											1.6	1.9	2.2	2.3	1.3	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.8	0.5	2.1	3.3	3.9	4.0	3.8	3.8	3.6	3.1	1.0	0.1	1.5	1.6	1.7	1.7	1.0	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.8	0.3	2.0	3.4	4.7	5.7	5.2	4.4	3.3	1.9	0.4	0.1	1.3	1.3	1.2	1.1	0.8	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
0.9	0.7	2.5	3.1	3.9	4.5	4.5	4.1	3.5	2.9	0.8	0.2	1.3	1.3	1.1			

إن النتائج التجريبية المتحصل عليها (Hg, Cd) إدمصاص فيزيائي أما (Ni, Ir, As) إدمصاص كيميائي تتوافق مع التعريفات النظرية للإدمصاص الفيزيائي والكيميائي التي تنص على أن الإدمصاص الفيزيائي يحدث للذرات التي تكون مداراتها الخارجية مشبعة أما الكيميائي فتكون مداراتها الخارجية غير مشبعة (وذلك لكي تكون روابط تساهمية) من جهة كما أنها تتوافق مع نتائج إدمصاص على سطح الغرافين من جهة أخرى حيث أنه المناطق الأكثر استقرار والتي يحدث على مستواه الإدمصاص متماثلة كما أن نوع الإدمصاص (فيزيائي أو كيميائي) الذي يحدث لهذه العناصر على مستوى Graphene و SWNTc لم يتغير أي أن الخصائص الإدمصاص متماثلة على سطح : Graphene و SWNTc.

الاستنتاج 2:

- من خلال مجالي الإدمصاص لكل من الإدمصاصين الفيزيائي والكيميائي ($E_{phys} < E_{chemi}$) استنتجنا ان الإدمصاص الذي حدث ل: (Hg او Cd) هو ادمصاص فيزيائي اما بالنسبة ل (Ni او Ir او As) فهو: ادمصاص كيميائي - خصائص الإدمصاص متماثلة على سطح : SWNTc و Graphene (المواضع الأكثر استقرار H,B,T لحدوث الإدمصاص بالنسبة العناصر نفس المجموعة وكذا نوع الإدمصاص الذي يحدث على مستواها فيزيائي أو كيميائي).

7.III . تحليل دراسة كثافة دالية الحالة:

ان الهدف من دراسة تغير الخصائص الالكترونية (كثافة دالية الحالة و الكثافة الالكترونية) هو التأكد من النتائج المتصل عليها (نوع الإدمصاص فيزيائي أو كيميائي وهذا انطلاقا من معرفتنا للخصائص المدينة لهذا و المذكورة سابقا) وهذا بثلاثة طرق اما من تمثيل الكثافة الالكترونية (الوثيقة 20) أو عن طريق المقارنة بين المنحنيات البيانية لكثافة دالة الحالة ل: SWNTc و كثافة دالة الحالة ل: (Atom+SWNTc) أي معرفة هل كثافة دالة الحالة ل: SWNTc تتغير أم لا (الخصائص الالكترونية) عند حدوث الإدمصاص من خلال مقارنتها مع كثافة دالة الحالة ل: (Atom+SWNTc) أو من خلال المقارنة بين قيمة طاقة الفجر : E_{Gap} (الجدول 10) لكل من : SWNTc و : (Atom+SWNTc) التالي معرفة حدوث تداخل الكتروني (ترابط) من عدمه.

(1) إن من خلال (الوثيقة 20) الذي يمثل تمثيل الكثافة الإلكترونية لكل : (SWNTc+Atom) حيث أنه في حالة الذرة المضافة Cd أو Hg نلاحظ أنه لا يوجد أي تداخل بين المجالات الإلكترونية لكل من SWNTc و (Hg أو Cd) أي عدم تشكيل روابط تساهمية لعدم وجود تبادل الكترونات (قوى فان دير ولز هي الفعالة) و بالتالي فهو : إدمصاص فيزيائي. أما بالنسبة لتمثيل الكثافة الإلكترونية ل: (SWNTc+ Atom) لكل من : (Ni و Ir و As) (الوثيقة 19) نلاحظ أنه يوجد تداخل بين المجالات الإلكترونية لكل من : SWNTc و : (Ni و Ir و As) أي تشكل روابط تساهمية و بالتالي فهو : إدمصاص كيميائي .

(2) من خلال التمثيلات البيانية لكثافة دالة الحالة الإلكترونية (الوثيقة 21) لكل من SWNTc : حرة ثم ل : SWNTc+ Atom نلاحظ أنه في حالة الذرة المضافة : (Hg أو Cd) فإن المنحنين تقريبا متطابقين أي ليس هنالك أي تغير في كثافة دالة الحالة الإلكترونية مما يدل على أنه لا يوجد تبادل إلكتروني أي عدم تشكل روابط تساهمية (حدوث إدمصاص فيزيائي) على عكس الذرات: (Ni أو Ir أو As) أين نلاحظ أنه حدث تشوه في المنحنى (إختلاف بين المنحنين) مما يدل أن هناك تداخل إلكتروني ويفسر ذلك بتشكيل روابط تساهمية (حدوث إدمصاص كيميائي).

(3) من خلال (الجدول 3) نلاحظ أن قيمتي طاقة القفز لكل من Hg و Cd مرتبطة مع SWNT : هي (0.14eV) (متساوية) وهي قريبة لقيمة طاقة القفز ل SWNTc : منفرد (0,158eV) وبالتالي: ($\Delta E_{Gap} \sim 0$) في حين أن قيمة طاقة القفز لكل من Ni و As مرتبطة مع SWNTc : على التوالي (0,121eV) (0,632eV) وهي قيمة بعيدة عن قيمة طاقة القفز ل SWNTc : منفرد (158eV) وبالتالي : ($E_{Gap} \neq 0$) مما بين أن في الأولى لم يحدث تداخل إلكتروني (ادمصاص فيزيائي) ($\Delta E_{Gap} \sim 0$) على عكس الثانية حدث تداخل إلكتروني (ادمصاص كيميائي) ($\Delta E_{Gap} \neq 0$).

$$(4.3) \Delta E_{Gap} = |E_{Gap}(SWNTc) - E_{Gap}(SWNTc - Atom)|$$

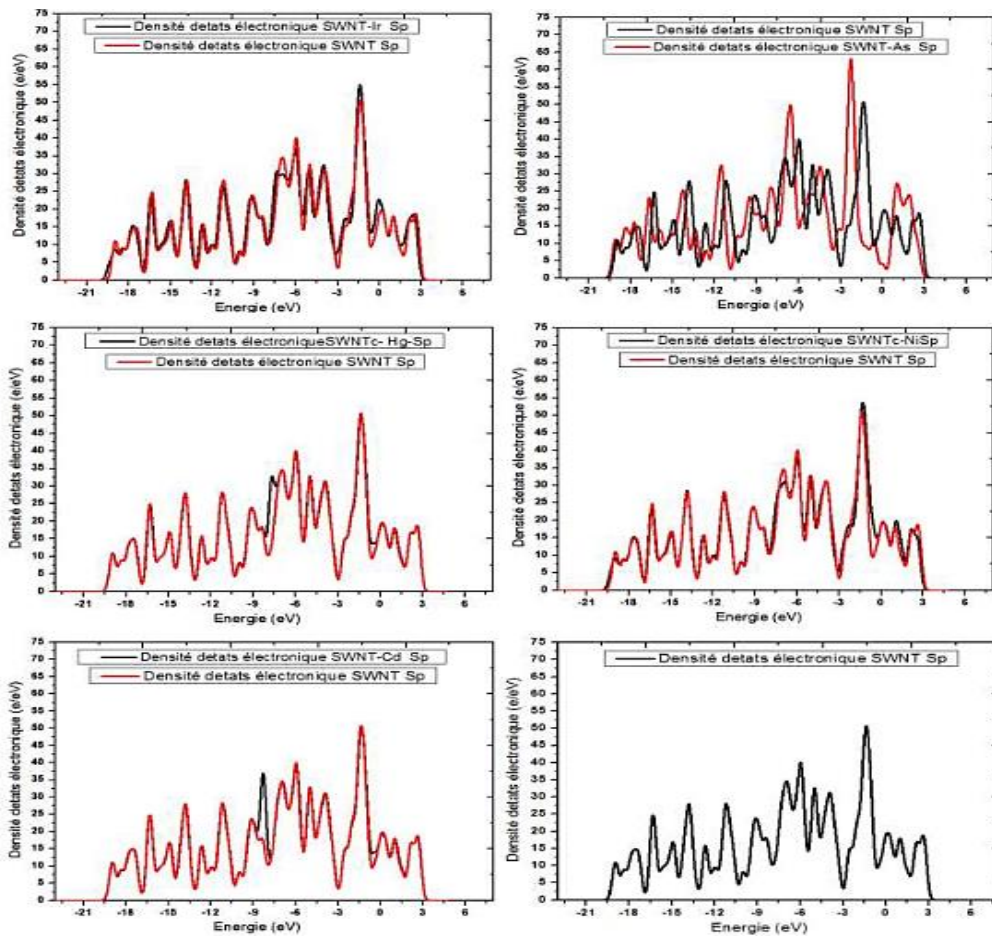
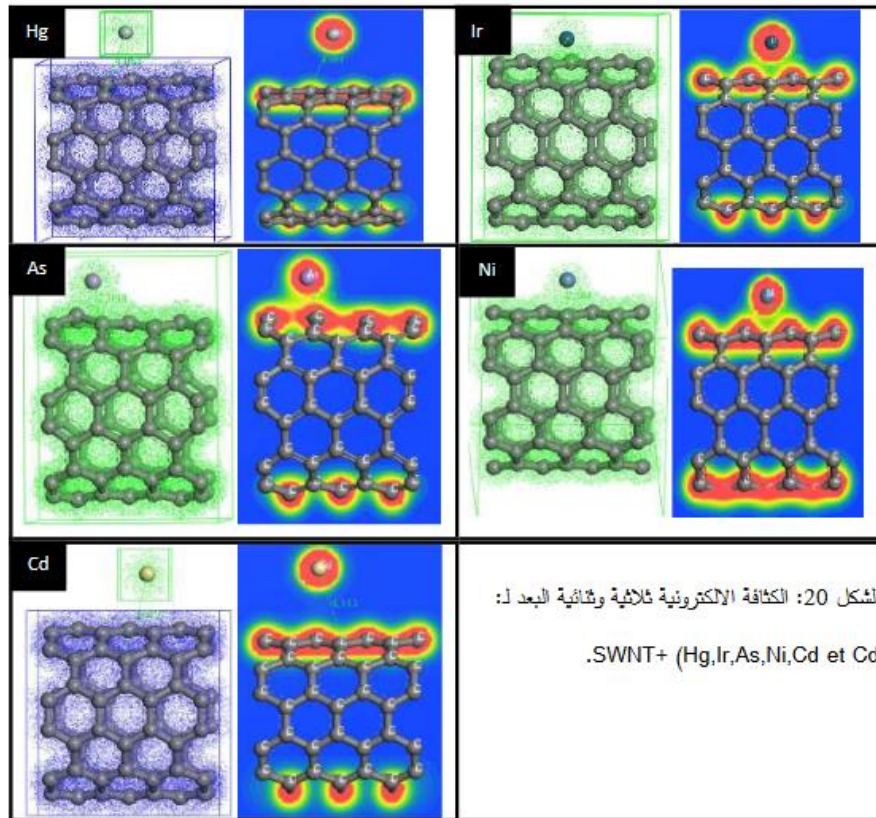
استنتاج 3 :

إن من خلال تحليلنا للخواص الإلكترونية (الكثافة الإلكترونية وكثافة دالة الحالة) وحساب طاقة القفز : E_{Gap} إستنتجنا أنه في حالة: (Cd و Hg) يحدث ادمصاص فيزيائي لعدم تشكيل روابط تساهمية (عدم وجود تبادل في الإلكترونات) أما في حالة: (Ni أو Ir أو As) يحدث ادمصاص كيميائي ويفسر ذلك بتشكيل روابط تساهمية (وجود تبادل في الإلكترونات).

ملاحظة: إن النتائج المتحصل عليها في وجود حقل كهربائي : (Sp) من عدمه : (Su) هي متماثلة (لا يوجد اختلاف كبير بين القياسات في الحالتين) ولذلك فإن نفس التحليل والتفسير السابق ينطبق في حالة عدم وجود حقل. (Su)

الجدول 10 : قيم طاقات الفجوة المتحصل عليها للعناصر : SWNTc حرة ثم مرتبطة مع Ni, As, Ir, Hg أو Hg في حالة وجود غزل أو عدم وجوده.

System	HOMO		LUMO		$E_{C_{sp}}$ (eV) (Su)	$E_{C_{sp}}$ (eV) (Sp)
	Su	Sp	Su	Sp		
SWCNT	-5.825	-5.816	-5.661	-5.658	0.164	0.158
SWNTc-Hg	-5.887	-5.882	-5.743	-5.742	0.144	0.140
SWNTc-Ir	-5.916	-5.910	-5.757	-5.759	0.159	0.151
SWNTc-As	-5.185	-5.176	-4.544	-4.544	0.641	0.632
SWNTc-Ni	-5.867	-5.839	-5.729	-5.718	0.138	0.121
SWNTc-Cd	-5.878	-5.875	-5.734	-5.735	0.144	0.140



الوثيقة 21: منحنيات كثافة دالة الحالة لكل من : SWNTc وذرات كل من : As,Ir,Ni,Hg,Cd

بالإضافة إلى ما سبق فإنه يمكننا أيضا أن نفسر حدوث الإدمصاص من عدمه وكذا التباين في قيم الطاقات وذلك إنطلاقا من حساب قيم أنصاف الاقطار الذرية (Rayon Atomique) لهذه العناصر (الجدول 11).

الجدول 11 : الجدول الدوري للعناصر موضح عليه قيم انصاف الاقطار الذرية.

0.25																			He
Li	Be																		Ne
1.45	1.05																		Ar
Na	Mg																		Kr
1.8	1.5																		Xe
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
2.2	1.8	1.6	1.4	1.35	1.4	1.4	1.4	1.35	1.35	1.35	1.35	1.3	1.25	1.15	1.15	1.15			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
2.35	2	1.8	1.55	1.45	1.45	1.35	1.3	1.35	1.4	1.6	1.55	1.55	1.45	1.45	1.4	1.4			
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
2.6	2.15		1.55	1.45	1.35	1.35	1.3	1.35	1.35	1.35	1.5	1.9	1.8	1.6	1.9				
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts			Og
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
	1.95	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.8	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75				
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
	1.95	1.8	1.8	1.75	1.75	1.75	1.75												

حيث أن هذه القيم لأنصاف الاقطار الذرية لعناصر الجدول الدوري قام العالم: (SLATER) بحسابها انطلاقا من قيم الشحنة الفعلية (Effective) لكل عنصر انطلاقا من العلاقة:

$$(5.3) R_{\text{Atomique}} = \frac{n^2 a_0}{Z_{\text{eff}}}$$

حيث : a_0 : نصف القطر الذري ليور.

n : العدد الكمي الرئيسي .

Z_{eff} : الشحنة الفعلية التي تؤثر بها النواة على إلكترونات الطبقة الخارجية (وهذا نتيجة للحجب الإلكتروني الناتج عن الإلكترونات

الطرق الداخلية حيث ان كل الكتروني يساعد في حجب قوة الجذب الناتج عن الموت وقيمة هذا الحطب تكون على حسب

المدارس الذي ينتمي اليه الاكترون).

$$(6.3) Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

وقيم: σ تختلف حسب المدار الذي ينتمي إليه الإلكترون حسب (الجدول 12).

الجدول 12 : قيم ثوابت الحجب ل : SLATER

الالكترونات الطبقة الرئيسية :	التشكيلات الالكترونية الككترونات للمدارات الاخرى:				
	n-2 ,n-3.....	n-1	n		n+1 , n+2.....
			s , p	d	f
s , p	1	0.85	0.35	0	0
d	1	1	1	0.35	0
f	1	1	1	1	1

وفيما يلي (الجدول 13) سوف نحاول مقارنة قيم طاقات الإدمصاص مع قيم انصاف القطر الذرية.

الجدول 13 : قيم الطاقة الإدمصاص لكل ذرة والبعد الذري الموافق لها.

System :	$R_{Optim} (sp)$ (Å°)	Rayon Atomique : (Å°)	$E_{Adsoption Sp} (ev)$:
Pb	/	1.8	/
Cd	4.129	1.55	-1,575
Hg	3.994	1.5	-1,841
Ir	2.436	1.35	-3,184
Ni	1.939	1.35	-3,225
As	2.098	1.15	-12,436

إن من خلال الجدول 13 نلاحظ انه كلما ينقص نصف القطر الذري ل: $R_{Atomique}$ تقترب الذرة أكثر من SWNTc (الوثيقة 22)

(ويفسر ذلك بأنه كلما ينقص نصف القطر الذري ينقص الحجم الذري: $V_{Atomique}$ والذي يؤدي إلى نقصان قوى التنافر بين :

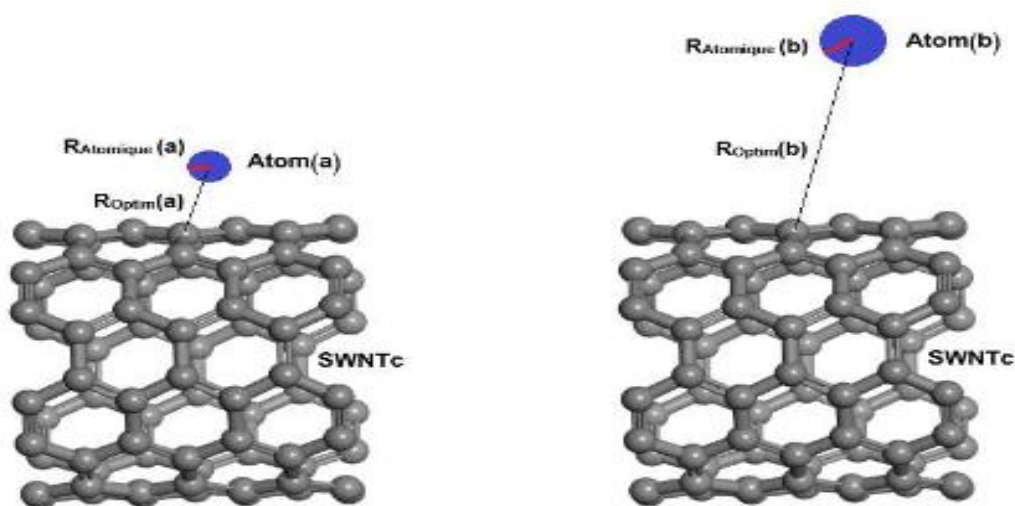
(SWNTc-Atom) وبالتالي تقترب الذرة أكثر من SWNTc وهذا ما يتطابق مع قيم طاقة الإدمصاص: E_{Adsp} التي تتزايد

لزيادة قوة الربط (نقصان التنافر). أما في حالة زيادة نصف القطر الذري ل: $R_{Atomique}$ تبتعد الذرة أكثر من SWNTc

(الوثيقة 22) ويفسر ذلك بأنه كلما يزداد نصف القطر الذري يزداد الحجم الذري: $V_{Atomique}$ والذي يؤدي الى زيادة قوى التنافر بين

(SWNTc-Atom) وبالتالي تبتعد الذرة أكثر من SWNTc وهذا ما يتطابق مع قيم طاقة الإدمصاص: E_{Adsp} التي تتناقص

لنقصان قوة الربط (زيادة التنافر).



الوثيقة 22: تمثيل يوضح تأثير نصف القطر الذري ل: SLATER على الإدمصاص لذرة السطح SWNTc

الجدول 14: مقارنة بين طاقتي الإدمصاص على سطح Graphene و SWTC .

System : (Atom)	E _{Adsoption} Graphene(ev)	E _{Adsoption} SWNTc (ev) :
Cd	0.1	-1,575
Hg	0.2	-1,841
Ir	3.5	-3,184
Ni	3.1	-3,225
As	1.7	-12,436

الجدول 15 : جدول تحويل الطاقات

	Hartree	ev	Kcal/mol	Kj/mol	J
Hatree	1	27.2107	627.503	2625.5	43.6×10 ⁻¹⁹
ev	0.03675	1	23.0609	96.4869	1.602×10 ⁻¹⁹
Kcal/mol	0.001593	0.043363	1	418400	6.95×10 ⁻²¹
Kj/mol	0.000380	0.010364	0.239001	1	1.66×10 ⁻²¹
J	2.294×10 ⁺¹⁷	6.241×10 ⁺¹⁸	1.44×10 ⁺²⁰	6.02×10 ⁺²⁰	1

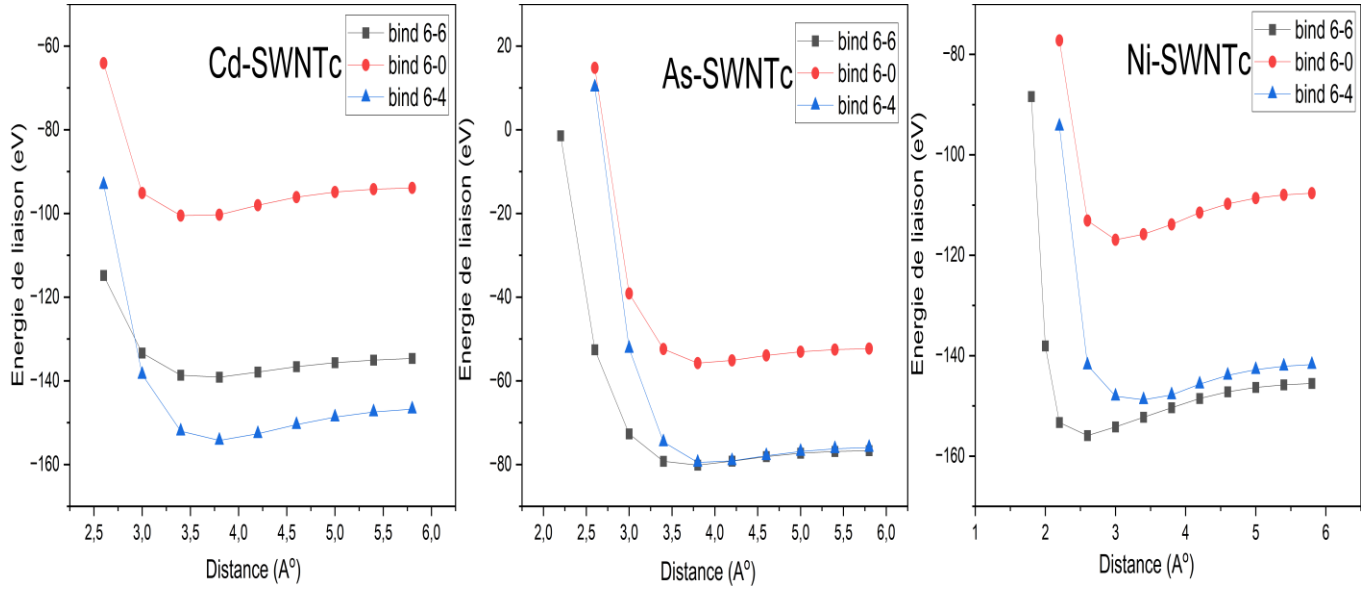
إستنتاج: إن الهدف من دراستنا هو معرفة كيفية التخلص من المعادن الثقيلة من جسم الانسان عن طريق إدمصاصها على سطح أنابيب الكربون النانو مترية (التثبيت) حيث أن المبدأ المستعمل في هذه الطريقة هو أنه لكي يتم التخلص من هذا المعدن الثقيل يجب حدوث الإدمصاص أي ($E_{ads} < 0$) كما أنه يجب أن تكون طاقة الإدمصاص له كبيرة (طاقة الربط) لكي يتم التثبيت وفي هذه الحالة نقول عن هذ المركب: (SWNTc, Graphene) أو غيرها (.....) أنه قادرة على إدمصاص هذا العنصر الثقيل والتخلص منه.

وفي حالتنا لقد استعملنا: SWNTc ولاحظنا أن طاقات الإدمصاص للذرات هي كبيرة جدا مقارنة مع طاقات الإدمصاص على سطح Graphene (الجدول 14) وهذا يعني أن المركب الأمثل لعملية الإدمصاص هو : SWNTc (مقارنة مع الغرافين حيث أنه يمكن وجود مركبات أخرى تكون أمثل أي تعطي قيم أكبر لطاقة الإدمصاص). وبما أن طاقة الإدمصاص الموافقة للإدمصاص الفيزيائي تكون صغيرة فإنه يجب أن يكون الإدمصاص الذي يحدث لهذه العناصر الثقيلة هو : إدمصاص كيميائي الذي تكون طاقة الإدمصاص الموافقة له كبيرة والنتيجة عن تشكل روابط تساهمية أو أيونية وبالتالي التثبيت الجيد للذرة على سطح SWNTc وبالتالي التخلص منها وهذا هو السبب وراء تركيزنا على تحديد نوع الإدمصاص ومنه فإن الإدمصاص على سطح: SWNTc يسمح لنا بالتخلص فقط من العناصر الثقيلة : (Ni و Ir و As) في أنه لا يسمح لنا بالتخلص من : (Cd,Hg) (إدمصاص فيزيائي أي ترابط ضعيف) [34].

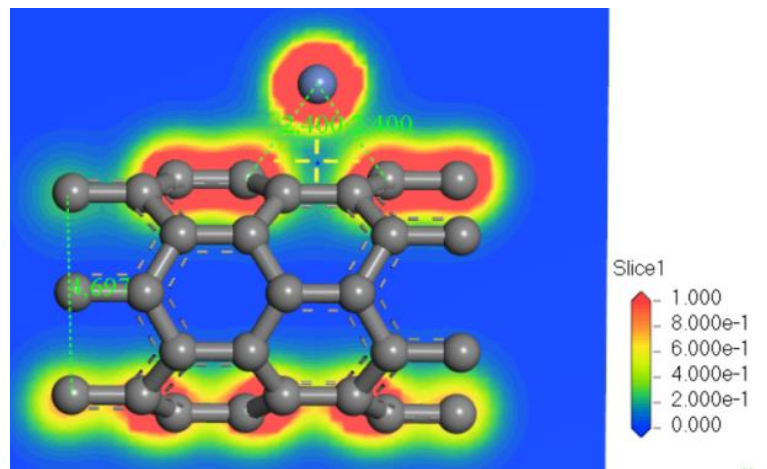
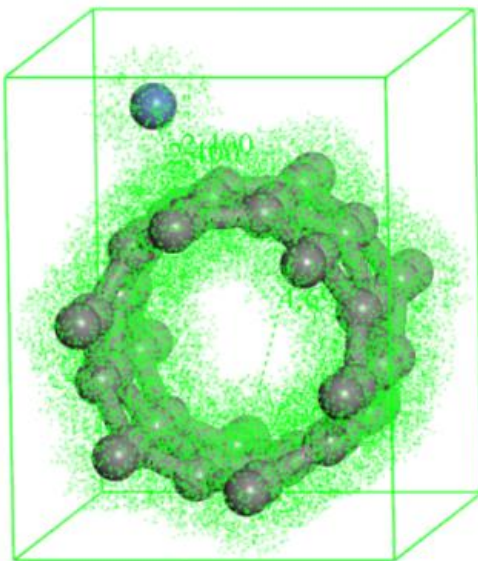
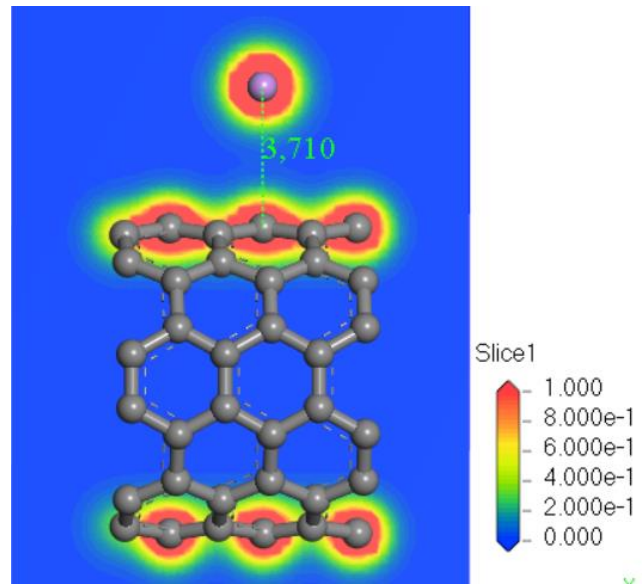
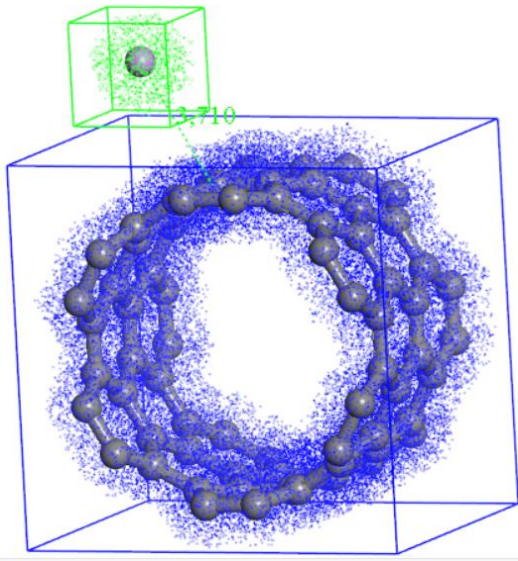
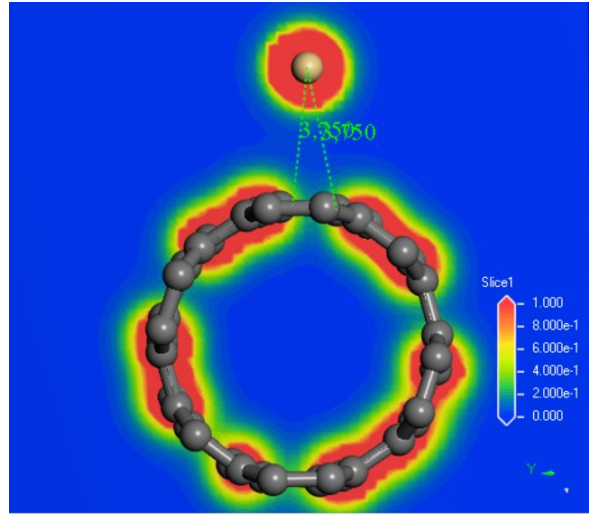
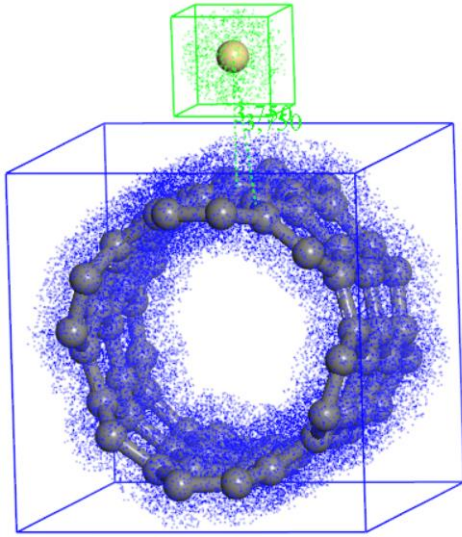
8.III. النتائج : في هذا الجزء من الدراسة نقوم بمقارنة طاقات الادمصاص لكلا من ذرات الكاديوم الارسونيك و النيكل وذلك

لمختلف نواع أنابيب الكربون النانوية كما في الوثيقة 8 نمط حلزوني chiral $n > m$ ونمط الكرسي بذراعين arm chair

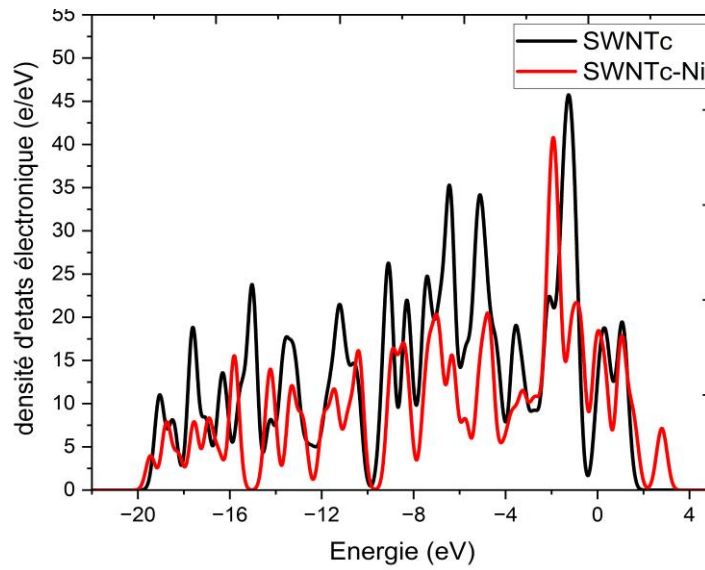
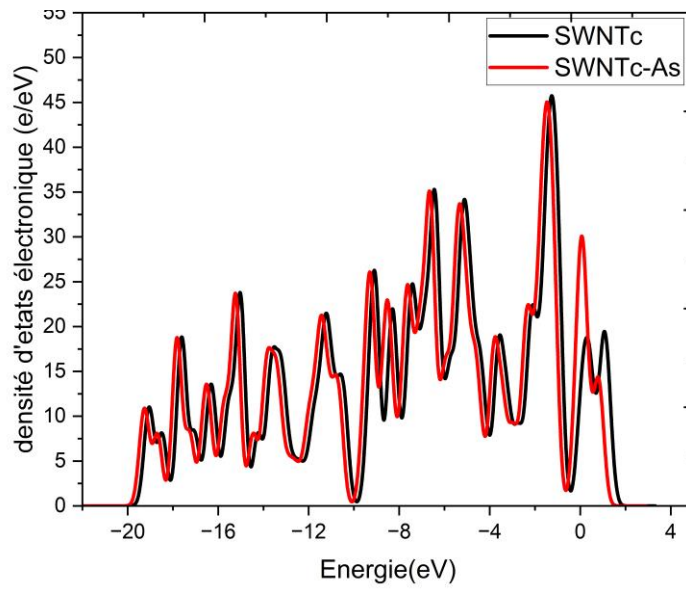
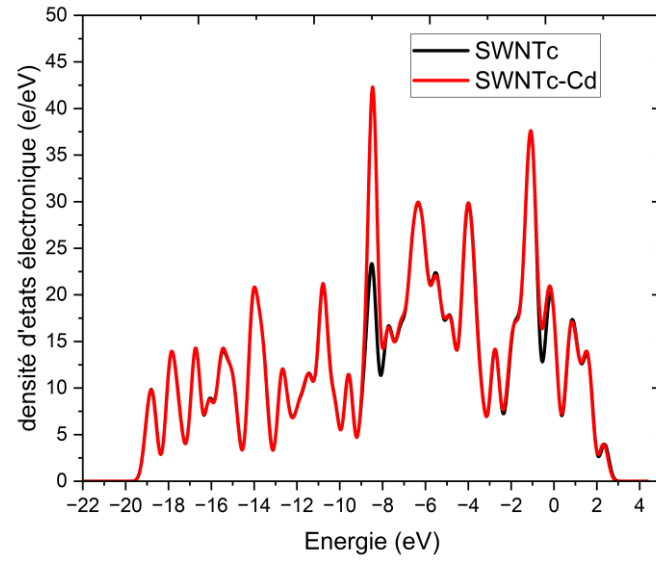
$n = m$ ونمط المتعرج zig zag $m = 0$



الوثيقة 23: طاقات الادمصاص لكل من ذرات الكاديوم و الارسونيك و النيكل وذلك لمختلف نواع أنابيب الكربون النانوية



الوثيقة 27: الكثافة الإلكترونية ثنائية وثلاثية الأبعاد لكل من ذرات الكاديوم و الزرنيخ و النيكل على الترتيب من الأعلى الى الأسفل.



الوثيقة 28: الكثافة الحالة الالكترونية لكل من ذرات الكادميوم و الزرنيخ و النيكل على الترتيب من الأعلى الى الأسفل.

III.9. التعلیق على النتائج :

دراسة تأثير نوع أنابيب الكربون النانوية على طاقات الامتزاز لذرات الكاديوم، الزرنيخ، والنيكل: تحليل طاقي وإلكتروني تُظهر أنابيب الكربون النانوية (CNTs) خصائص فيزيائية وكميائية مميزة تؤهلها كوسط فعال في عمليات الامتزاز، وخاصة في التطبيقات البيئية مثل إزالة المعادن الثقيلة من المياه. في هذه الدراسة، تم استخدام ثلاثة أنواع من الأنابيب النانوية: (6,0)، (6,6)، و(6,4) لتقييم قدرة الامتزاز لكل من الكاديوم (Cd)، الزرنيخ (As)، والنيكل (Ni).

1. تحليل طاقات الامتزاز

أظهرت النتائج أن طاقات الامتزاز تختلف باختلاف نوع الأنابيب النانوية، كما يلي:

• الكاديوم (Cd): طاقة الامتزاز = 154.28 كيلوجول/مول

• الزرنيخ (As): طاقة الامتزاز = 80.21 كيلوجول/مول

• النيكل (Ni): طاقة الامتزاز = 156.52 كيلوجول/مول

بما أن طاقات الامتزاز لكل من Cd و Ni تفوق 100 كيلوجول/مول، فهذا يشير إلى امتزاز كيميائي قوي، مقارنة بـ As الذي يقع في مجال أقل من 100 كيلوجول/مول، مما يشير مبدئيًا إلى امتزاز فيزيائي.

أما بالنسبة لأفضل نوع من الأنابيب النانوية من حيث التفاعل مع كل عنصر:

(4-6) هو الأنسب للكاديوم.

(6-6) هو الأنسب للزرنيخ والنيكل.

2. تأكيد نوع الرابط من خلال التحليل الإلكتروني

رغم أن التحليل الطاقي يعطي مؤشرًا أوليًا لطبيعة الرابط، فإن الحكم النهائي يكون بالاعتماد على الخصائص الإلكترونية وخاصة:

- كثافة الحالة الإلكترونية (DOS)

- توزيع الكثافة الإلكترونية ثلاثية الأبعاد

من خلال منحنيات الكثافة الإلكترونية (ثلاثية الأبعاد) الممثلة بالألوان:

• فقط النيكل يظهر تداخلًا واضحًا بين سحب الإلكترونات للذرة والأنبوب النانوي (لون أخضر موحد حول منطقة التفاعل).

• كذلك، يظهر عدم تطابق في منحنيات DOS (الأسود والأحمر) فقط في حالة النيكل، ما يشير إلى حدوث تداخل مداري فعال بين النيكل والأنبوب.

بالمقابل، فإن الكاديوم والزرنيخ لا يظهران نفس خصائص التداخل الإلكتروني، مما يدل على أن الامتزاز فيهما ليس تفاعليًا بنفس الدرجة.

3. الاستنتاج العام

يمكننا الجزم بأن:

• النيكل يخضع لامتزاز كيميائي مؤكد من خلال كل من الطاقة العالية والتداخل الإلكتروني الواضح.

• الكاديوم يظهر امتزازًا كيميائيًا حسب الطاقة، دون أدلة إلكترونية قوية لتأكيد تداخل مداري واضح.

• الزرنيخ رغم امتزازه على أنبوب (6,6)، إلا أن طاقته المنخفضة وغياب التداخل الإلكتروني يدل على امتزاز فيزيائي فقط.

الخاتمة

الخاتمة

يساهم التقدم في تقنيات النانوتكنولوجي، وخاصة الأنابيب الكربونية النانوية (SWNTc)، في تقديم حلول فعالة لإزالة العناصر السامة من البيئة. في هذا البحث، تم دراسة امتزاز العناصر الثقيلة: الزئبق (Hg)، الكاديوم (Cd)، الزرنيخ (As)، النيكل (Ni)، والإيريديوم (Ir) على سطح أنابيب SWNTc باستخدام برنامج محاكاة MS.

أظهرت النتائج ما يلي:

- طاقة الامتزاز لكل من Hg و Cd بلغت (177.28 و 151.67 kJ/mol)، وهي ضمن مجال الامتزاز الفيزيائي.
- لم تظهر روابط كيميائية واضحة مع هذه العناصر، مما يدل على عدم حدوث امتزاز كيميائي.
- بالنسبة لـ As و Ir، بلغت طاقات الامتزاز (306.61 و 310.56 kJ/mol)، وتشير إلى حدوث امتزاز كيميائي قوي.
- عنصر Ni أظهر امتزازًا ضعيفًا نسبيًا بسبب طاقة امتزاز منخفضة وجهد امتصاص موجب.
- أنابيب SWNTc أظهرت كفاءة عالية في التخلص من Cd، Hg، و As، مما يجعلها واعدة في معالجة ثلاث عناصر سامة.

تشير الدراسة إلى إمكانية تحسين الأداء مستقبلاً باستخدام أنواع أخرى من الأنابيب مثل MWNTc، أو بتطعيم السطح بعناصر محيئة، مع التركيز على التطبيقات الطبية والبيئية للتخلص من الملوثات.

يمكننا الجزم بأن:

- النيكل يخضع لامتزاز كيميائي مؤكد من خلال كل من الطاقة العالية والتداخل الإلكتروني الواضح.
- الكاديوم يظهر امتزازًا كيميائيًا حسب الطاقة، حيث أن طاقته بلغت **154.28 كيلوجول/مول**، وهي تفوق 100 كيلوجول/مول، مما يشير إلى امتزاز كيميائي قوي.
- الزرنيخ رغم امتزازه على أنبوب (6,6)، إلا أن طاقته المنخفضة **80.21 كيلوجول/مول** وغياب التداخل الإلكتروني يدل على امتزاز فيزيائي فقط.

- بالنسبة للطاقة، يُظهر النيكل أعلى قيمة امتزاز بلغت 156.52 كيلوجول/مول، مما يعزز تأكيد خضوعه لاممتاز كيميائي قوي.

بذلك، يمكن تصنيف الامتزاز كما يلي:

- امتزاز كيميائي مؤكد: النيكل (Ni)

- امتزاز كيميائي: الكاديوم (Cd)

- امتزاز فيزيائي: الزرنيخ (As)

يمكن إجراء نفس الدراسة مستقبلاً باستخدام مركبات نانوية أخرى مثل أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدار (MWNTc) أو أنابيب نانوية كربونية كيميائية مثل الكيتوزان، والتي قد تسمح بامتصاص العناصر الثقيلة الأخرى مثل الزئبق (Hg) والكاديوم (Cd). ويفتح ذلك آفاقاً مستقبلية واعدة لاستخدام هذه التقنية في المجال الطبي لتقليل نسبة هذه المعادن والتخلص منها قبل تراكمها في جسم الإنسان، مما يجعلها أداة فعالة يعتمد عليها الطب المعاصر في مواجهة التسمم بالمعادن الثقيلة.

قائمة مصادر

ومراجع

قائمة مصادر ومراجع :

الفصل الاول :

1 الكتب :

- [1] ع. م. ع. المنعم العناصر الثقيلة مصادرها وأضرارها على البيئة مركز الأبحاث الواعدة في 8-7-6 pp. المكافحة 2012 .
[2] م. م. ع... واصل، كيمياء الحفز والسطوح دار النشر للجامعات 2004.

2 المذكرات الجامعية :

- [3] ح. نوال، مذكرة تخرج المدرسة العليا للاساتذة القبة، 2010.
[4] ص. نجاح، مذكرة ماجستير " جامعة قسنطينة 2010.
[5] تي. جاي شانكار وآخرون، "آليات وتأثيرات بعض المعادن الثقيلة على الصحة"، مجلة السموم متعددة التخصصات، المجلد 7، العدد 2، 2014، الصفحات 60-72، منشور على منصة PMC، تم الاطلاع عليه في 2 ماي 2017.
[6] إم. ج. أوكونيل، خصائص وأنواع تطبيقات أنابيب الكربون النانوية، من تحرير منشورات إنك. منلو بارك، كاليفورنيا، 2006.
[7] إم. إس. دي. جي. دي. بي. إي. (تحرير)، أنابيب الكربون النانوية: التركيب، البنية، الخصائص والتطبيقات.
[8] ج. ف. هاريس، كامبريدج، الصفحة 4، 2009.
[9] ك. ناكادا و أ. إيشي، "حساب DFT لامتصاص الذرات المفردة على الغرافين"، الناشر *INTECH* : 2011.
[10] ك. سليمان، أطروحة دكتوراه، جامعة مولود معمري تيزي وزو، الصفحات 3-4، 2013.
[11] ن. يحيوي، 2012، دراسة امتصاص المركبات الفينولية الموجودة في مياه نفايات زيت الزيتون على كربونات الكالسيوم، الهيدروكسي أباتيت والفحم النشط، مذكرة ماجستير، جامعة تيزي وزو.
[12] أ. ك. ملاح، 2012، امتصاص المنتجات الصيدلانية على الفحم النشط المسحوق بغرض إزالتها، مذكرة ماجستير، المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات، الجزائر.
[13] ف. ز. بطانة، 2011، دراسة حركة الكاديوم عبر التربة، مذكرة ماجستير، المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات، الجزائر.
[14] م. ر. بابا، أطروحة دكتوراه، جامعة هنري بوانكاريه نانسي 1، 2004.
[15] ر. إيميلني، أطروحة دكتوراه، المدرسة الدكتورالية EMMA، سنة 2013.
[16] ت. نغوين، أطروحة دكتوراه، جامعة تولوز، 2013.

[17]م. أوبينالي، *أطروحة دكتوراه*، جامعة تولوز، 2011.

مراجع الفصل الثاني :

[18] ك. ج. ديال و ك. فايغري الابن، *مقدمة في الكيمياء الكمومية النسبية*، مطبعة جامعة أكسفورد، 2007.

[19]م. بورن، "ر. أوبنهايمر"، *حوليات الفيزياء*، المجلد 84، الصفحة 457، سنة 1927.

[20]د. ر. هارتري، "ميكانيكا الموجة لذرة ذات مجال مركزي غير كولومبي. الجزء الثاني: بعض النتائج والنقاش"، *الوقائع الرياضية لجمعية كامبريدج الفلسفية*، مطبعة جامعة كامبريدج، 1928، الصفحات 111-132.

[21]ف. فوك، "طريقة التقريب لحل مشكلات الجسيمات المتعددة في ميكانيكا الكم"، *مجلة الفيزياء التطبيقية*، المجلد 61، الصفحات 126-148، سنة 1930.

[22]ب. هوهينبرغ و و. كوهن، "نظرية الكثافة الوظيفية" (DFT)، *المراجعة الفيزيائية*، المجلد 136، سنة 1964، الصفحة B864.

[23]و. كوهن و ل. شام، "المراجعة الفيزيائية"، المجلد 140، A1133، المجلد 2، سنة 1965.

[24]ر. بار و و. يانغ، *نظرية الكثافة الوظيفية للذرات والجزيئات*، مطبعة جامعة أكسفورد، نيويورك، 1989، المجلد 16.

[25]أ. سانت أمان، و د. كورنيل، ب. أ. كولمان، و ت. أ. هالغرين، "حساب الهندسات الجزيئية، طاقات التشكيلات النسبية، العزوم ثنائية القطب، وشحنات الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي الملائمة للجزيئات العضوية الصغيرة ذات الأهمية البيوكيميائية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية"، *مجلة الكيمياء الحاسوبية*، المجلد 16، العدد 12، الصفحات 1483-1506، سنة 1995.

" [26]نظرة عامة على برنامج "Materials Studio"، متاح على:

https://www.gga.asia/en/Product_Information/Materials_Sciences/about_news_detail/103 تم الدخول

في 20 جوان 2023.

" [27]برنامج - Materials Studio قاعدة بيانات "PaNdata"، متاح على:

<https://software.pan-data.eu/software/86/materials-studio> تم الدخول في 20 جوان 2023.

" [28]برنامج | Materials Studio معهد الحوسبة الفائقة بجامعة مينيسوتا"، متاح على:

<https://www.msi.umn.edu/sw/materials-studio> تم الدخول في 20 جوان 2023.

[29] DMol3 "مركز المعلومات الوطني - Opus - منصة" NCI Confluence، متاح على:

<https://opus.nci.org.au/display/Help/DMol3> تم الدخول في 20 جوان 2023.

" [30]الوحدات الكمومية 1 - مرجع الكلمات المفتاحية لبرنامج "DMol3 ، متاح على:

http://www.chem.cmu.edu/courses/09-560/docs/msi/quantum/E_DMol3Xref.html تم الدخول في 20

جوان 2023.

الفصل الثالث :

[31]ناكادا ك، إيشي آ. حسابات نظرية دالة الكثافة (DFT) لامتزاز الذرات المضافة على الغرافين: دار النشر INTECH للنشر المفتوح؛ 2011.

[32]ناكادا ك، إيشي آ. حسابات نظرية دالة الكثافة (DFT) لامتزاز الذرات المضافة على الغرافين: دار النشر INTECH للنشر المفتوح؛ 2011.

[33]سلاتر ج. س. أنصاف أقطار الذرات في البلورات. مجلة الفيزياء الكيميائية، 1964؛ العدد 4.204-1: الصفحة 3199.

[34]مونييه م. مقدمة إلى برنامج (Materials Studio Accelrys، منشورات EDP Sciences ،) 2012 نُشر سنة 2011.

ملخص

باللغة العربية:

تتناول هذه المذكرة دراسة متعددة الجوانب لثلاث محاور أساسية. يبدأ العمل بتقديم تمهيد علمي حول المعادن الثقيلة من حيث تعريفها، آليات سميتها، ومصادرها. ثم ينتقل إلى التعريف بالأنايبب النانوية الكربونية من حيث بنية الكربون، خصائص الأنايبب وتطبيقاتها. كما ينطرق إلى ظاهرة الإدمصاص من خلال توضيح المفهوم، نشأته، العوامل المؤثرة فيه، والتميز بينه وبين الإمتصاص.

في الفصل الثاني، يُركز العمل على الجانب النظري باستخدام نظرية الكثافة الدالية (DFT)، حيث يتم عرض تطورها التاريخي، معادلة شرودنغر، والتقريبات النظرية مثل LDA وGGA كما يتناول الفصل استخدام برنامج BIOVIA DMOL3، من خلال عرض بنيته ووحداته ووظائفه.

أما الفصل الثالث، فيتناول الجانب التطبيقي، حيث يتم عرض خطوات التهيئة الجزيئية في الفضاء، نتائج طاقات الإدمصاص، تحليل الروابط والكثافات الإلكترونية، ومناقشة النتائج المستخلصة بهدف تقييم فعالية النماذج المدروسة.

En français :

Ce mémoire aborde une étude multidisciplinaire répartie en trois axes principaux. Il commence par une introduction aux métaux lourds : leur définition, mécanismes de toxicité et sources. Ensuite, il s'intéresse aux nanotubes de carbone, en explorant leur structure, propriétés et applications. Le troisième axe porte sur le phénomène d'adsorption, en détaillant son origine, les facteurs influents, et la distinction entre adsorption et absorption.

Le deuxième chapitre est consacré à l'approche théorique à travers la **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**. Il traite de son évolution historique, de l'équation de Schrödinger et des différentes approximations comme **LDA** et **GGA**. Une section importante est également dédiée au **logiciel BIOVIA DMOL3**, en exposant ses modules et son fonctionnement.

Enfin, le troisième chapitre est dédié à la partie pratique : optimisation géométrique des molécules, énergies d'adsorption, analyse des liaisons, des densités électroniques et interprétation des résultats, afin d'évaluer la performance des systèmes étudiés.

In English:

This thesis presents a multidisciplinary study across three main axes. It begins with an introduction to heavy metals, covering their definition, toxicity mechanisms, and sources. Then, it addresses carbon nanotubes, focusing on their structure, properties, and potential applications. The third axis discusses the phenomenon of adsorption, including its origin, influencing factors, and the distinction between adsorption and absorption.

The second chapter is theoretical and delves into **Density Functional Theory (DFT)**. It discusses its historical development, the Schrödinger equation, and various approximations such as **LDA** and **GGA**. It also introduces the **BIOVIA DMOL3 software**, detailing its components and computational functions.

The third chapter presents the practical part: molecular geometry optimization, adsorption energy results, bond and electronic density analysis, and interpretation of the data. The aim is to assess the efficiency and behavior of the modeled systems.